

Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs and poison resistance

Patent number: JP2003502829T

Publication date: 2003-01-21

Inventor:

Applicant:

Classification:






- International: *H01M8/10*; *H01M8/10*; (IPC1-7): H01M4/86; C23C14/14; H01M4/88; H01M4/90; H01M4/92; H01M4/96; H01M8/00; H01M8/02; H01M8/10

- european: H01M8/10B2

Application number: JP20010505094T 20000616

Priority number(s): US19990335718 19990618; WO2000US16645 20000616

Also published as:

 WO0079630 (A3)
 WO0079630 (A2)
 EP1201002 (A3)
 EP1201002 (A2)
 US6300000 (B1)

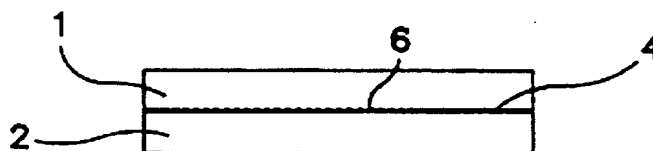
more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2003502829T

Abstract of corresponding document: **US6300000**

An electrode-membrane combination for use in a fuel cell and providing improved power outputs and resistance to poisoning. Multiple embodiments are described which generally involve use of a vapor deposited zone or layer of one or more catalytically active metals. Vapor deposition can be carried out by, for example, sputtering or physical vapor deposition.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is electrode-film combination and is the following. : At least one reagin diffusibility electronic conduction nature electrode which includes first at least one metal [activity / in catalyst], and at least one ion conductivity polymer, In a row It is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode-film interface field. Include and put together at least one band where an interface field has the band thickness of about 3A - about 5,000A including second at least two different metal [activity / in catalyst].

[Claim 2] Combination according to claim 1 whose band thickness is about 50A - about 1,500A.

[Claim 3] Combination according to claim 1 whose band thickness is about 150A - about 500A.

[Claim 4] Combination according to claim 1 these [whose] a band is the same metals including second at least one metal [activity / in catalyst] including first at least one metal [activity / in catalyst] for an electrode.

[Claim 5] Combination according to claim 1 these [whose] a band is not the same metals including second at least one metal [activity / in catalyst] including first at least one metal [activity / in catalyst] for an electrode.

[Claim 6] Combination according to claim 1 in which a band contains the second multilayer metal [activity / in catalyst].

[Claim 7] Combination according to claim 1 whose electrode restoration of the first metal [activity / in catalyst] is about 0.02 mg/cm² - about 0.5 mg/cm².

[Claim 8] Combination according to claim 1 in which a band contains at least three different metals [activity / in catalyst].

[Claim 9] Combination according to claim 1 in which a band contains platinum and a ruthenium.

[Claim 10] Combination according to claim 1 about which the film has the thickness of about 3 microns - about 75 microns.

[Claim 11] The number claim 1 publication whose film has less than about 30-micron thickness and a larger Gurley number than 10,000 seconds should put together.

[Claim 12] Combination according to claim 1 in which the film contains the porous polymer into which it sank by the fluoro ionomer.

[Claim 13] Combination according to claim 1 from which second at least two metal [activity / in catalyst] becomes an alloy mutually partially at least.

[Claim 14] Combination containing the porous polymer into which the film has the thickness of less than about 30 microns, and it has a larger Gurley number than 10,000 seconds, and sank by the fluoro ionomer according to claim 13.

[Claim 15] Combination according to claim 1 and the membrane electrode assembly which includes at least one additional different electrode in contact with the film.

[Claim 16] The fuel cell which includes at least one membrane electrode assembly according to claim 15.

[Claim 17] The transportation vehicle which includes at least one fuel cell according to claim 16.

[Claim 18] It is electrode-film combination and is the following. : At least one porous conductivity electrode which includes first at least one metal [activity / in catalyst], and at least one ion conductivity polymer, In a row It is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode layer interface field. Include and put together at least one band where an interface field has band restoration of about 0.001 mg metal / cm² - about 0.7 mg metal / cm² including second at least two different metal [activity / in catalyst].

[Claim 19] The fuel electrode which includes that it is the fuel cell which includes at least one additional

different electrode in contact with combination and the film according to claim 18, and band restoration is less than two 0.4 mg/cm.

[Claim 20] Combination according to claim 18 whose band is a vacuum evaporation band.

[Claim 21] Combination according to claim 20 in which a band is vapor-deposited by physical vacuum evaporation.

[Claim 22] Combination according to claim 20 in which a band is vapor-deposited by electron ray physical vacuum evaporation.

[Claim 23] Combination according to claim 20 by which a band is vapor-deposited by ion beam auxiliary vacuum evaporation.

[Claim 24] Combination according to claim 20 about which a band includes the continuation vacuum evaporation band of a catalyst metal.

[Claim 25] Combination according to claim 20 in which a band is vapor-deposited by chemical vacuum evaporation, physical vacuum evaporation, and heat vacuum evaporation, cathode arc vacuum evaporation, ion sputtering, ion beam auxiliary vacuum evaporation, or jet vacuum evaporation.

[Claim 26] Combination according to claim 18 whose catalyst-restoration of combination is less than [about 0.8 mg metal / cm², or it].

[Claim 27] Combination according to claim 18 whose catalyst-restoration of combination is less than [about 0.6 mg metal / cm², or it].

[Claim 28] Combination according to claim 18 whose film membranous thickness is less than [about 30 microns or it], and is air impermeability and whose band restoration is less than two 0.4 mg/cm.

[Claim 29] Combination according to claim 18 which furthermore includes at least one catalyst-ized gaseous diffusion medium.

[Claim 30] It is electrode-film combination and is the following. : It is at least one reagent diffusibility electronic conduction nature electrode. In this case, the electrode and row which do not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially It is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode-film interface field. An interface field should essentially consist of second at least two mutually different metal [activity / in catalyst], and include and put together at least one band which has about 3A - about 5,000A band thickness.

[Claim 31] Combination according to claim 30 about which an electrode does not contain the first metal [activity / in catalyst].

[Claim 32] Combination according to claim 30 about which an electrode includes at least one ion conductivity polymer.

[Claim 33] Combination according to claim 30 about which an electrode does not contain the first metal [activity / in catalyst], but includes an ion conductivity polymer.

[Claim 34] Combination according to claim 30 whose band thickness is about 50A - about 1500A.

[Claim 35] Claim 33 whose band thickness is about 50A - about 1500A should put together.

[Claim 36] Combination according to claim 30 whose band thickness is about 150A - about 500A.

[Claim 37] Combination according to claim 33 whose band thickness is about 150A - about 500A.

[Claim 38] Combination according to claim 30 about which an electrode includes at least one hydrophobic binder polymer for conductive carbon and carbon.

[Claim 39] Combination according to claim 30 whose second at least two metal [activity / in catalyst] is noble metals.

[Claim 40] Combination according to claim 30 from which second at least two metal [activity / in catalyst] becomes an alloy mutually.

[Claim 41] Combination according to claim 30 which includes further at least one catalyst-ized gaseous diffusion medium.

[Claim 42] Combination according to claim 30 to which a band essentially changes from second at least three metal [activity / in catalyst].

[Claim 43] Combination according to claim 30 which a band essentially becomes from second at least four metal [activity / in catalyst].

[Claim 44] Combination according to claim 30 in which an electrode includes at least one ion conductivity polymer, and the ion conductivity film contains the same ion conductivity polymer substantially with the ion conductivity polymer of an electrode.

[Claim 45] Combination according to claim 30 about which an electrode includes at least one solvent further.

[Claim 46] Combination according to claim 30 about which the film has the thickness of about 3 microns -

about 75 microns.

[Claim 47] Combination containing the microporosity polymer into which the film has less than about 30-micron thickness and a larger Gurley number than 10,000 seconds, and it sank by at least one ion conductivity polymer according to claim 30.

[Claim 48] Combination according to claim 47 whose microporosity polymer is extension expansion polytetrafluoroethylene and whose ion conductivity polymer is a perfluoro-ionomer.

[Claim 49] Combination according to claim 48 whose band thickness an electrode does not contain the first metal [activity / in catalyst], include an ion conductivity polymer, and is about 50A - about 1,500A.

[Claim 50] It is electrode-film combination and is the following. : It is at least one reagin diffusibility electronic conduction nature electrode. In in this case, the electrode and row which do not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially It is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode-film interface field. Including second at least two metal [activity / in catalyst] with which interface fields essentially differ mutually, consist of at least one band which has band restoration of about 0.001 mg metal / cm² - about 0.7 mg metal / cm², and put together.

[Claim 51] Combination according to claim 50 whose band is a vacuum evaporatio band and whose band restoration is 0.01 mg/cm² - 0.4 mg/cm².

[Claim 52] Combination according to claim 50 in which a band is vapor-deposited by physical vacuum evaporatio.

[Claim 53] Combination according to claim 50 in which a band is vapor-deposited by the electron beam physical vapor deposition.

[Claim 54] Combination according to claim 50 in which a band is vapor-deposited by ion beam auxiliary vacuum evaporatio.

[Claim 55] Combination according to claim 50 to which a band essentially changes from the continuation vacuum evaporatio band of a catalyst nature metal.

[Claim 56] Combination according to claim 50 in which a band is vapor-deposited by sputtering.

[Claim 57] Combination according to claim 50 in which a band is vapor-deposited by the magnetron sputtering by much independent sputtering label-use.

[Claim 58] Combination according to claim 50 in which a band is vapor-deposited by chemical vacuum deposition, a physical vapor deposition, heat vacuum evaporatio, cathode arc vacuum evaporatio, ion sputtering, ion beam auxiliary vacuum evaporatio, or jet vacuum evaporatio.

[Claim 59] the film has less than about 30-micron thickness and a larger Gurley number than 10,000 seconds -- being according to claim 50 -- put together.

[Claim 60] Claim 59 in which the film contains at least one microporosity polymer film into which it sank with at least one ion exchange resin should put together.

[Claim 61] Combination according to claim 50 in which an electrode contains at least one ion conductivity polymer further.

[Claim 62] Combination according to claim 60 in which an electrode contains at least one ion conductivity polymer further.

[Claim 63] Combination according to claim 61 into which the ion conductivity polymer of an electrode sinks an electrode by the film-electrode interface.

[Claim 64] Combination according to claim 62 into which the ion conductivity polymer of an electrode sinks an electrode by the film-electrode interface.

[Claim 65] Combination according to claim 50 whose band restoration second at least two metal [activity / in catalyst] serves as an alloy mutually, and is less than two 0.3 mg/cm.

[Claim 66] Combination according to claim 60 from which second at least two metal [activity / in catalyst] becomes an alloy mutually.

[Claim 67] Combination according to claim 64 from which second at least two metal [activity / in catalyst] becomes an alloy mutually.

[Claim 68] Combination according to claim 67 whose band is a vacuum evaporatio band.

[Claim 69] Combination according to claim 67 in which a band is vapor-deposited by chemical vacuum deposition, a physical vapor deposition, heat vacuum evaporatio, cathode arc vacuum evaporatio, ion sputtering, ion beam auxiliary vacuum evaporatio, or jet vacuum evaporatio.

[Claim 70] The electrode layer combination substantially condensed by the electrode layer interface for a fuel cell catalyst operation of the noble metals in combination is included. At least one electronic conduction nature electrode by which the combination essentially enables (i) fuel cell reagin transportation, and surface

thickening is carried out by at least one ion conductivity polymer, And consist of at least one ion conductivity film which contacts an electrode in the electrode surface thickened by (ii) ion conductivity polymer, and this should form an electrode layer interface field, and the vacuum evaporatio no layer containing at least two vacuum evaporatio no noble metals should be vapor-deposited in an interface field, and put together there.

[Claim 71] Combination according to claim 70 in which a layer is vapor-deposited by chemical vacuum deposition, a physical vapor deposition, heat vacuum evaporatio no, cathode arc vacuum evaporatio no, ion sputtering, ion beam auxiliary vacuum evaporatio no, or jet vacuum evaporatio no.

[Claim 72] Combination according to claim 70 in which a layer contains a metaled alloy.

[Claim 73] Combination according to claim 70 in which a layer contains multilayer noble metals.

[Claim 74] Combination according to claim 70 in which a layer is vapor-deposited by much target sputtering.

[Claim 75] Combination according to claim 70 about which a layer has layer restoration of about 0.01 mg metal / cm² - about 0.7 mg metal / cm².

[Claim 76] Combination according to claim 70 which has the thickness whose layer is about 3A - about 5,000A.

[Claim 77] Combination according to claim 70 which has the thickness whose layer is about 50A - about 1,500A.

[Claim 78] Combination according to claim 70 which has the thickness whose layer is about 50A - about 500A.

[Claim 79] Combination according to claim 70 about which an electrode does not contain substantially any noble metals other than the noble metals of the layer of an interface.

[Claim 80] Combination containing the extension expansion polytetrafluoroethylene into which the film has less than about 30-micron thickness and a larger Gurley number than 10,000 seconds, and it sank by the ionomer according to claim 70.

[Claim 81] Combination according to claim 70 in which a layer contains at least three vacuum evaporatio no noble metals.

[Claim 82] Combination according to claim 70 which has all the noble metals in combination in an electrode layer interface.

[Claim 83] Combination according to claim 70 by which the metal of a layer is partially used on that spot as an alloy at least when a metal is vapor-deposited from a separate sputtering target.

[Claim 84] Combination according to claim 70 by which a layer is vapor-deposited on an electrode before sinking [of the ion conductivity polymer to an electrode] in, and formation of the film and an inter-electrode interface field in order to offer thickening.

[Claim 85] Include two electrodes which sandwich one layer of a solid-state polymer electrode in between in order to form two membrane electrode interface fields. It is a membrane electrode assembly for using in the solid-state polymer electrolyte fuel cell which strengthened the resistance over poisoning. A solid-state polymer electrode layer by air impermeability It has the thickness of less than about 75 microns. Assembly by which a catalyst is carried out in the vacuum evaporatio no band which consists of the constituent of at least two noble metals prescribed in order that an electrode may essentially strengthen the poisoning-proof nature under fuel cell actuation.

[Claim 86] 5 It is the assembly according to claim 85 which offers the poisoning-proof nature lambda parameter in 0.85 or 0.6 V not more than it when hydrogen supply by CO of ppm is performed and hydrogen supply by CO of 50 ppm not more than 0.65 or it is performed.

[Claim 87] 5 It is the assembly according to claim 85 which offers the poisoning-proof nature lambda parameter in 0.85 or 0.6 V not more than it when hydrogen supply by CO of ppm is performed and hydrogen supply by CO of 50 ppm not more than 0.50 or it is performed.

[Claim 88] 5 It is the assembly according to claim 85 which offers the poisoning-proof nature lambda parameter in 0.60 or 0.6 V not more than it when hydrogen supply by CO of ppm is performed and hydrogen supply by CO of 50 ppm not more than 0.25 or it is performed.

[Claim 89] 5 The assembly according to claim 85 which offers the poisoning-proof nature lambda parameter in 0.65 or 0.6 V not more than it when hydrogen supply by CO of ppm is performed.

[Claim 90] 5 The assembly according to claim 85 which offers the poisoning-proof nature lambda parameter in 0.25 or 0.6 V not more than it when hydrogen supply by CO of ppm is performed.

[Claim 91] 50 The assembly according to claim 85 which offers the poisoning-proof nature lambda parameter in 0.85 or 0.6 V not more than it when hydrogen supply by CO of ppm is performed.

- [Claim 92] 50 The assembly according to claim 85 which offers the poisoning-proof nature lambda parameter in 0.60 or 0.6 V not more than it when hydrogen supply by CO of ppm is performed.
- [Claim 93] 5 It is the assembly according to claim 85 which offers the current density in 0.6 V of 150 mA/cm² at least when hydrogen supply by CO of ppm is performed and hydrogen supply by CO of 50 ppm of 350 mA/cm² is performed at least.
- [Claim 94] 5 It is the assembly according to claim 85 which offers the current density in 0.6 V of 200 mA/cm² at least when hydrogen supply by CO of ppm is performed and hydrogen supply by CO of 50 ppm of 450 mA/cm² is performed at least.
- [Claim 95] 5 It is the assembly according to claim 85 which offers the current density in 0.6 V of 175 mA/cm² at least when hydrogen supply by CO of ppm is performed and hydrogen supply by CO of 50 ppm of 500 mA/cm² is performed at least.
- [Claim 96] 5 The assembly according to claim 85 which offers the current density in 0.6 V of 350 mA/cm² at least when hydrogen supply by CO of ppm is performed.
- [Claim 97] 5 The assembly according to claim 85 which offers the current density in 0.6 V of 450 mA/cm² at least when hydrogen supply by CO of ppm is performed.
- [Claim 98] 50 The assembly according to claim 85 which offers the current density in 0.6 V of 150 mA/cm² at least when hydrogen supply by CO of ppm is performed.
- [Claim 99] 50 The assembly according to claim 85 which offers the current density in 0.6 V of 175 mA/cm² at least when hydrogen supply by CO of ppm is performed.
- [Claim 100] The fuel cell which includes two or more membrane electrode assemblies according to claim 85.
- [Claim 101] The transportation vehicle which includes the fuel cell of claim 100 *****.
- [Claim 102] Following: (i) Although at least one ion conductivity polymer is included However, at least one reagin diffusibility electronic conduction nature electrode which does not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially, An assembly component including at least one ion conductivity film is offered. and (ii) -- Although the band which essentially consists of second at least two metal [activity / in catalyst] which has about 3A - about 5,000A band thickness is vapor-deposited on at least one assembly component Then, the direct vacuum evaporatio on (i) assembly component or (ii) vacuum evaporatio band is first vapor-deposited for band vacuum evaporatio on a substrate. next, the indirect vacuum evaporatio on the assembly component moved from a substrate on an assembly component -- it is -- and -- Membrane electrode assembly prepared with the combination of the process which collects a membrane electrode assembly from an assembly component to arbitration.
- [Claim 103] The membrane electrode assembly according to claim 102 which includes a collection process further.
- [Claim 104] The membrane electrode assembly according to claim 102 whose assembly component is the film.
- [Claim 105] The membrane electrode assembly according to claim 102 whose assembly component is an electrode.
- [Claim 106] The membrane electrode assembly according to claim 102 whose deposition is chemical vacuum deposition, a physical vapor deposition, heat vacuum evaporatio, cathode arc vacuum evaporatio, ion sputtering, ion beam auxiliary vacuum evaporatio, or jet vacuum evaporatio.
- [Claim 107] The membrane electrode assembly according to claim 102 with which an assembly contains at least one catalyst-ized gaseous diffusion medium further.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

Field of the Invention Generally this invention relates to the fuel cell membrane electrode assembly accompanied by an output improvement. Especially these advanced assemblies are characterized by the comparatively thin band of the metal [activity / in catalyst] beyond one or it in a film-electrode interface other than the metal [activity / in catalyst] which may exist also in an electrode.

[0002]

Background of invention A fuel cell is continuing showing the commercial hope that it is great all over the world as what is replaced with the conventional energy source. Energy shortage becomes still more serious, environmental regulation becomes still severer, and when a new fuel cell application appears, this commercial hope will surely continue growing. For example, please refer to "FUEL CELLS", Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol.11, and PP.1098-1121. Even the time announced the plan for mass production method of the fuel cell motive power unit in the near future, and retail sale, and many automakers are continuing announcing it.

[0003]

however, the keen need for increasing an output generally, reducing an initial cost, and improving water management, and extending an actuation life in spite of amelioration of a fuel cell technique, -- being long -- it is alike, and continues and exists. Especially important initial-cost reduction may be most easily attained by reducing the noble-metals content of a fuel cell electrode. However, generally such reduction causes the loss of power which bars commercialization efforts. So, the new discovery for solving difficult compromise of these and others is needed.

[0004]

Although the fuel cell of a different class exists, they generate electrical energy by the chemical reaction respectively. Typically, one class which is increasing the importance which is "a polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)" includes the membrane electrode assembly (MEA) produced from the ion conductivity polymer film inserted into two electronic conduction nature inter-electrode. An electrode is connected also with the electrode catalyst bed which is conductivity and also offers a catalysis. For commercial application, it connects electronically and much MEA(s) can form a fuel cell stack (that is, "put" ("stacked")). As other constituents relevant to typical PEMFC, a gaseous diffusion medium and a current collector are mentioned, and the latter can serve also as a bipolar eliminator and a flowing space component. PEMFC is examined also in reference. S. Srinivasan et al.; J.Power Sources; 29 (1990); pp.367-387; and Fuel Cell Systems, L.J.M.J.Blomen and M.N.Mugerwa (Ed.); Plenum Press; 1993; Please refer to Chapter 11.

[0005]

In typical PEMFC, a fuel like hydrogen gas oxidizes in electrode catalyst with one electrode (anode). In the electrode (cathode) of another side, an oxidizer, for example, oxygen gas, is returned in electrode catalyst. A net reaction brings generating of electromotive force and an external current to inter-electrode, when it acts as intermediary with the film. Although this reaction is urged to an elevated temperature, one advantage to which PEMFC is still more important is a point that low temperature (for example, 80 degrees C) may be used. Generally the catalyst of the fuel cell reaction is carried out with transition noble metals and noble metals like the platinum which generally exists in both an anode and a cathode as an electrode catalyst bed. Since a fuel cell is often operated with use of gas reagin, a typical electrode is porous matter (still more generally reagin diffusate) which has a metal [activity / in catalyst] a porous front face or in it. In some cases, a catalyst may be thinly covered with a diffusion ** cell polymer in gas by the catalyst in a lower

layer. Although a metal is a different morphological configuration, it is granular or a distributed configuration and is often supported on carbon. The fuel cell engine performance is obtained according to a catalyst gestalt. Poirier et al.; Please refer to J.Electrochemical Society, vol.141, no.2, February 1994, and pp.425-430.

[0006]

Since it is thought that a reaction carries out localization to the three-phase-circuit boundary between the ion conductivity film, gas, and a carbon support catalyst, the fuel cell system is complicated. For this localization, the addition to the electrode of the ion conductivity matter may bring about better use of a catalyst, and amelioration of interface contact on the film. however, additional ion -- a conductor -- especially -- fault fluorination -- when a conductor is used, ** it can introduce cost specially -- and an electrolyte -- although the complexity of water management may be increased, these are important to commercialization altogether. so, ion -- the discovery which improves use of a conductor is needed.

[0007]

In order to make restoration of an expensive catalyst metal into the minimum, one general approach using a smaller catalyst particle exists. However, long actuation duration is difficult especially to attain low catalyst restoration, and catalyst poisoning may happen. Furthermore, catalyst grain size is unstable and may increase by agglomeration or sintering. so, use, catalyst, and ion of a catalyst -- the discovery which improves the combination of a conductor is also needed.

[0008]

The general approach of one network which has not been successful although tried was condensing a metal by the film-electrode interface. For example, Ticianelli et al.; Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry; Please refer to Vol.251 No.2, September 23, 1988, and pp.275-295. For example, it is reported that the 500Å dense layer of a single metal catalyst was sputter-ized on a certain kind of gas diffusion electrode. however -- although the sputter-ized layer thinner than 500Å was not reported -- this -- probably -- ** -- it is thought that it is because [uniform] production of a film is comparatively difficult. Furthermore, concentration of catalyst approach is not suitable for other electrodes and vacuum deposition of a class, and can disturb water balance. Furthermore, a trial is not often performed under commercial conditions. The inadequate engine performance was especially reported about the electrode all whose catalyst metals are the gestalten of a sputter-ized film. In short, mere vacuum evaporatio of the catalyst called thin layer on an electrode does not guarantee MEA suitable for a commercial application, but it is generally recognized as industry having not permitted this approach as what was based actually. For example, according to the paper of above Srinivasan, as compared with wet chemical vapor deposition, sputtering can be performed economically and obtained.

[0009]

Furthermore, the option is indicated by patent reference. As the example :U.S. Pat. No. 3,274,029, No. 3,492,163 to which the following are mentioned, No. 3,615,948, No. 3,730,774, No. 4,160,856, No. 4,547,437, No. 4,686,158, No. 4,738,904, No. 4,826,741, No. 4,876,115, No. 4,937,152, No. 5,151,334, No. 5,208,112, No. 5,234,777, No. 5,338,430, No. 5,340,665, No. 5,500,292, No. 5,509,189, No. 5,624,718, No. 5,686,199, and the No. 5,795,672 specification. Furthermore, the vacuum evaporatio technique is indicated by U.S. Pat. No. 4,931,152, No. 5,068,126, No. 5,192,523, and No. 5,296,274.

[0010]

Although much researches have concentrated on the fuel cell electrode, especially the significant development about the fuel cell film is indicated by U.S. Pat. No. 5,547,551, No. 5,599,614, and No. 5,635,041 (Bahar etc.). About a commercial application, a film design needs to be unified with an electrode design by systematic approach, in order to make the fuel cell engine performance into max. The combination of the property that it is very important for commercialization is difficult for attaining without this integrated approach.

[0011]

Finally, it is the catalyst poisoning caused in commercialization with an impurity [like the carbon monoxide in reagin (CO)] whose lifting and another problem which can be barred are. For example, when hydrogen fuel is generated by hydrocarbon reforming, the concurrence of CO is carried out, and this requires costs for removal, when CO content in hydrogen is especially removed by the value lower than 100 ppm. Poisoning has low catalyst restoration and is a problem especially in PEMFC using single metal platinum. The problem of poisoning is solved without producing other problems, and the discovery which offers suitable compromise is needed.

[0012]

Although the attempt for easing CO poisoning is reported, generally they are not successful and are producing the lowered power. Some of these attempts have doubled the focus with mixing other transition metals, for example, a ruthenium, with platinum, before the vacuum evaporation on an electrode. As vacuum deposition, humid ink and a vacuum method are mentioned, for example. However, especially about thin film vacuum evaporation, the vacuum method of some is expensive and it is hard for the ink method to treat it difficultly [controlling correctly].

[0013]

The approach using transition metal catalyst mixture is considered by U.S. Pat. No. 4,430,391, No. 4,487,818, No. 5,296,274, No. 5,395,704, and No. 5,786,026. Furthermore, Morita etc. indicates the golden-platinum 2 metal model catalyst on the smooth carbon substrate by RF sputtering ("Anodic Oxidation of Methanol at a Gold-Modified Platinum Electrocatalyst Prepared By RF Sputtering on a Glassy Carbon Support", *Electrochimica Acta*, vol.36, No.5/6, pp.947-951 (1991) reference). However, this paper reports the trouble in the case of obtaining reproducible data as a result of being in agreement with a 2 metal system. Furthermore, this paper has only indicated different methanol oxidation from other fuel oxidation in machine operation. It does not indicate hydro-acid-izing and use of a reagent diffusibility (or porosity) electrode. Although the thickness of a catalyst band is not reported, the thickness of less than 1 micron is mentioned. An alloy is not indicated and any vacuum deposition other than RF sputtering is not indicated.

[0014]

Furthermore, U.S. Pat. No. 5,750,013 indicates the membrane electrode assembly based on the vacuum deposition ion conductivity film located between the vacuum deposition intersection alternation of strata of a particle metal layer and a porous conductive layer. All membrane electrode assemblies are prepared by vacuum deposition. However, concentration of the metal [activity / in catalyst] in a film-electrode interface is not accepted. Rather, the aforementioned stratification structure is not condensed but it is predicted that it has inadequate catalyst effectiveness relatively. Furthermore, membranous ion -- the electron of a conductor and an electrode -- the three-phase-circuit boundary where it was fully unified between the conductor and the metal [activity / in catalyst / electrode] does not exist. Furthermore, the vacuum deposition film is too thin and, generally is not a suitable fuel cell filter layer in actual application. Especially the experiment about the engine performance of the membrane electrode assembly under commercial practical conditions is not reported to the last in this patent.

[0015]

U.S. Pat. No. 4,430,391 and No. 4,487,818 indicate the fuel cell electrode with which reforming of the host matrix containing transition metals is carried out of at least one modifier component, in order that (Ovshinsky etc. may improve) a catalyst property. A reforming catalyst bed may be vapor-deposited by sputtering on a non-catalyst gas diffusion electrode. The minimum thickness of a catalyst bed is indicated to be 0.5 microns (5,000Å). According to these patents, a modifier component increases the disorderly amount in the host matrix which increases the number of parts [activity / in catalyst / in an electrode]. Although experimental data is reported by these patents, there is no experimental data reported about the actuation membrane electrode assembly or the fuel cell. Furthermore, the polymer electrolyte membrane fuel cell is not taught or suggested.

[0016]

U.S. Pat. No. 5,879,827 and No. 5,879,828 indicate the membrane electrode assembly prepared by use of the vacuum deposition of the metal catalyst on the whisker Mr. support held by the substrate. Next, during collection of a membrane electrode assembly, a support catalyst is moved from a substrate by the film or the electrode. However, these patents do not teach or suggest the catalyst of the gestalt which is not combined [which are not combined and is not direct-connected] with the whisker support which is generally non-conductive. It teaches that these patents do not have still more desirable use of the ion conductivity polymer in an electrode, and that it is not important for the best osculation between a catalyst and the ion conductivity matter. It is thought that growth of a catalyst is systematized as what was contrasted as it is random. It is desirable not to need excluding use of the whisker Mr. structure for supporting a catalyst, and to prepare the structure which essentially consists of the component which has the extensive contact between a catalyst and the ion conductivity matter. Furthermore, random growth of catalyst structure is important and is obtained.

[0017]

Therefore, generally, the fuel cell technique suitable for the commercial demand of today's next generation is not taught and proved clearly, or the conventional technique has not carried out even suggestion.

[0018]

Epitome of invention In spite of the prejudice which exists in this industry, this invention person etc. found out that the also unexpectedly advanced amelioration in an output may be attained about low and the super-low restoration catalyst MEA. By introducing a thin band into the interface between the selected electrode and the film relatively [a catalyst metal], large power may be intentionally generated to the same amount or the catalyst of a far small amount. furthermore, the electrode and film which were selected in system approach -- a union cell -- the outstanding overall fuel cell engine performance may be attained by things. The test result is especially promising intentionally also under commercial practical conditions, and poisoning-proof nature may be improved.

[0019]

This invention sets like 1 voice and this invention person etc. is electrode-film combination. Following: At least one reagin diffusibility electronic conduction nature electrode containing first at least one metal [activity / in catalyst], and at least one ion conductivity polymer, In a row It is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode-film interface field. The interface field found out the combination which includes at least one band which has the band thickness of about 3A - about 5,000A including second at least two different metal [activity / in catalyst].

[0020]

In another mode of this invention, this invention person etc. is electrode-film combination. Following: At least one porous conductivity electrode which includes first at least one metal [activity / in catalyst], and at least one ion conductivity polymer, In a row It is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode layer interface field. The combination about which an interface field includes at least one band which has band restoration of about 0.001 mg metal / cm² - about 0.7 mg metal / cm² including second at least two different metal [activity / in catalyst] was discovered.

[0021]

Still more nearly another mode of this invention is electrode-film combination, and is the following. : It is at least one reagin diffusibility electronic conduction nature electrode. There In the electrode and row which do not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially It is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode-film interface field. An interface field is the combination which includes at least one band which has the band thickness of about 3A - about 5,000A including second at least two mutually different metal [activity / in catalyst].

[0022]

Another mode of this invention is electrode-film combination, and is the following. : It is at least one reagin diffusibility electronic conduction nature electrode. There In the electrode and row which do not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially It is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode-film interface field. An interface field consists of second at least two metal [activity / in catalyst] which is essentially mutually different, and includes combination including at least one band which has band restoration of about 0.001 mg metal / cm² - about 0.7 mg metal / cm².

[0023]

Furthermore, this invention includes the electrode layer combination substantially condensed by the electrode layer interface for a fuel cell catalyst operation of the noble metals in combination. At least one electronic conduction nature electrode by which the combination essentially enables (i) fuel cell reagin transportation, and surface thickening is carried out by at least one ion conductivity polymer, And it consists of at least one ion conductivity film which contacts an electrode in the electrode surface thickened by (ii) ion conductivity polymer, this forms an electrode layer interface field, and the vacuum evaporatio no layer containing at least two vacuum evaporatio no noble metals is vapor-deposited [then,] in an interface field.

[0024]

Include two electrodes which sandwich one layer of a solid-state polymer electrode in between in order that this invention may set like 1 voice further and may form two membrane electrode interface fields. It is a membrane electrode assembly for using in the solid-state polymer electrolyte fuel cell which strengthened the resistance over poisoning. A solid-state polymer electrolyte layer by air impermeability It has the thickness of less than about 75 microns. An electrode contains the assembly by which a catalyst is carried out in the vacuum evaporatio no band which essentially consists of the constituent of at least two noble metals prescribed in order to strengthen the poisoning-proof nature under fuel cell actuation.

[0025]

In still more nearly another mode of this invention, it is the following. : (i) Although at least one ion conductivity polymer is included At least one reagin diffusibility electronic conduction nature electrode which does not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially, The assembly component containing at least one ion conductivity film is offered. and (ii) -- Although the band which essentially consists of second at least two metal [activity / in catalyst] which has about 3A - about 5,000A band thickness is vapor-deposited on at least one assembly component The direct vacuum evaporatio on (i) assembly component or (ii) vacuum evaporatio band is first vapor-deposited for band vacuum evaporatio on a substrate here. next, the indirect vacuum evaporatio on the assembly component moved from a substrate on an assembly component -- it is -- and -- Arbitration is provided with the membrane electrode assembly prepared with the combination of the process which collects a membrane electrode assembly from an assembly component.

[0026]

There are very many advantages of this invention in the embodiment of the large number. In order that the further important advantage other than better catalyst use and the output amelioration accompanied by poisoning-proof nature may prepare the structure concerned, it is making it that many approaches may be used and the approach of these large number turn to a different commercial application. Now is possible for a more exact design and control. The good integration between the film and inter-electrode and the film, a cathode, and an anode was attained. Furthermore, it deserves attention that the band of a catalyst metal does not disturb the water balance of a fuel cell system substantially, that it can apply to the fuel cell reagin from which this invention differs, and that process measuring possibility was proved. The different vacuum evaporatio approach including an electron beam physical vapor deposition and multi-target sputtering may be used. The mixture of a catalyst showed both poisoning-proof nature amelioration and output amelioration to the unexpected thing as compared with the single catalyst. Finally, a catalyst band essentially consists of the metal [activity / in catalyst] which offers good interface contact between the metals [activity / in catalyst] and ion conductivity matter which are not required for a systematization whisker Mr. substrate to support a metal.

[0027]

In short, this invention meets the demand of the commercial scene based commercially in fact.

[0028]

Detailed description MEA and general mode of a half cell Drawing 1 shows the cross section of the flat-surface configuration of this invention. the direction of z -- the same flat surface as the page -- and it is shown at right angles to the flat surface of MEA. Constituents 1 and 3 express the electronic conduction nature electrode (the first and the second electrode) which each contacts the ion conductivity polymer film 2, and sandwiches it together. Fields 4 and 5 express the first and second interface field. The field divides the film from the first and the second electrode (1 and 3). An electrode may contain the metal [activity / in catalyst] which includes the metal in an interface field as an electrode catalyst field. MEA includes two half cells formed of the combination (with no electrode 3) of an electrode 1 and the film 2, or the combination (with no electrode 1) of an electrode 3 and the film 2.

[0029]

Drawing 2 shows the half cell of this invention which includes the first electrode 1 and the ion conductivity film 2 which contact together and form the interface field 4. Extent of an interface field is obtained by use which the same matter (for example, same polymer ionomer) in both the electrode by which for example, (i) film and an electrode are merged at the time of collection of the surface roughness of the contact ** cell approach, (ii) film, and an electrode, porosity, an electrode, and the film, and the film can consider. However, regardless of the approach by which a half cell is formed, this interface field includes the band 6 of the same metal [activity / in catalyst] (an unit or plurality) as that (the first metal) which exists in an electrode in arbitration. However, the metal [activity / in catalyst] (an unit or plurality) (the second metal) of a band 6 may be vapor-deposited in a process separate from the metal [activity / in catalyst] in an electrode 1. The second metal is a completely different metal from the first metal, or it may have the structure or the gestalt which is different although it is the same metal. For example, metaled mixture may be used so that an electrode may contain [a band 6] first at least two different metal [activity / in catalyst], including second at least two different metal [activity / in catalyst].

[0030]

Drawing 3 shows one desirable embodiment of this invention with the sectional view of an electrode (for example, the example 2 following reference). The electrode which is porosity and enables reagin diffusion contains the ion conductivity fault fluorination ionomer united with the particle of a carbon support platinum

catalyst. Furthermore, an electrode includes the vacuum evaporation band of the platinum which helps to generate a z inclination phase function of the metal [activity / in catalyst] in the interface of an electrode and the film. For example, though an interface may have the heterogeneity for porosity and a processing operation, in spite of the possibility of band interruption in the specific field in a membrane electrode assembly, a band is separately regarded as a YUNITARI component of this invention, and it deals in it. So, a band may be property-ized by band thickness, for example. This is explained further below.

[0031]

Drawing 4 expresses further the general z inclination phase function concept of this invention. Generally in this display, the concentration of a metal [activity / in catalyst / in an electrode] is shown as the number of Ichinoseki of the distance from the film. A metal [activity / in catalyst] is a metal (namely, the first metal) which exists from the first in an electrode, or may be a metal (namely, the second metal) vapor-deposited separately. First, in Field A, a metal [activity / in catalyst] is the second metal completely substantially, and an electrode is pure metal non-contained carbon or, and an ion conductivity polymer substantially. Next, the field B to which the concentration of the second metal falls exists. The inclination in the field B of this general display may change by surface roughness, electrode porosity, homogeneity, the preparation approach, and other experiment factors. Finally Field C exists and it is based on the first metal with which the concentration of a metal [activity / in catalyst] exists from the first in an electrode before vacuum evaporation of the second metal there. By request, Field C may include the inclination of the concentration of the first metal [activity / in catalyst] which has high-concentration one to the film. A metal [activity / in catalyst] may actually be distributed over the whole electrode without having ideal homogeneity.

[0032]

It is thought that it may happen between the bands of the second metal [activity / in catalyst] which the unexpected having-two-incomes-interaction vapor-deposited with the first metal [activity / in catalyst] although the theory of this invention is not necessarily fully understood. When the result, especially selection vacuum deposition are used, significant power increase may be observed without being accompanied by substantial increase of metal restoration.

[0033]

This invention is extensively applicable to a fuel cell technique on especially a PEMFC technique. Although a fuel is gas, for example, hydrogen, preferably, liquid fuel, for example, alcohol, for example, a methanol, may be used. A hydrocarbon including reformed gasoline or diesel fuel may also be used in order to provide a fuel cell with a fuel. Air (oxygen) may be used in order to oxidize a fuel.

[0034]

Use of a metal [activity / in catalyst / a large number] Both the first metal [activity / in catalyst] and the second metal [activity / in catalyst] may exist as mixture of a metal [activity / in catalyst], without being accompanied by change of this general concept of z inclination phase function shown in drawing 4 . When metal mixture exists, the concentration of each metal is added and the total concentration is produced.

[0035]

When a poisoning-ized fuel, for example, a reformat fuel, is used especially, a metal [activity / in catalyst / mixture / plurality or] (for example, 2 metal catalyst) is used, the engine performance is improved, and a poisoning operation can be reduced. Although mixture may be alloyed, it does not need to be alloyed partially at least. Even a low carbon monoxide content called 5 - 100 ppm especially in carbon monoxide poisoning can pose a problem. For example, in this embodiment, an interface field may contain second at least two mutually different metal [activity / in catalyst]. Furthermore, an electrode may contain first at least two mutually different metal [activity / in catalyst]. Especially a metal [activity / plurality / in catalyst / in this embodiment] is desirable in the anode exposed to a fuel. As two or more metals, the metal from which a large number differ further by 3, 4, and request is mentioned. Good mixing of a metal including metal alloying may take place. About a 2 metal system, Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Co, Pt-Cr, Pt-Mo, Pt-aluminum, and Pt-nickel are mentioned as desirable combination, and the most desirable combination is Pt-Ru.

[0036]

By the 2 metal system, the desirable relative amount of two metals is based on the specific system. Preferably, each equivalent (not mass but atomic weight) metal exists in a Pt-Ru 2 metal system substantially. generally -- a Pt-X system (here, X is a metal [activity / in additional catalyst]) -- being related -- the amount of X -- for example, it may be about 30% (a residue is platinum) further especially preferably about 10% to about 40% about 5% to about 60%. Platinum does not need to be an element which exists by the peak and noble metals like Pd and Rh may also be rather used instead of platinum as a base

metal.

[0037]

For example, Pt-Sn-Os, Pt-Ru-Cr, Pt-Ru-Mo, and a three way component catalyst system like the combination of these elements are also considered. still more nearly another metal [activity / in the third catalyst] -- especially -- low -- especially when a metal [*****], for example, Ru, exists, it can help to improve catalytic activity. The multi-metal catalyst system of this invention is further explained below in description of "the second embodiment."

[0038]

Electrode Before they are contacted with the ion conductivity film or vacuum evaporation of the second metal [activity / in catalyst] is attached, preliminary processing of the reagin diffusibility electronic conduction nature electrode containing a cathode and an anode may be carried out. Generally, the conventional gas diffusion electrode is marketed and it may be used with direct or reforming. For example, a low platinum restoration electrode or a non-catalyst electrode is obtained from E-TEK, Inc. (Natick, Mass), or Electrochem and Inc.

[0039]

An electrode needs to include the diffusibility and electronic conduction nature to reagin including structural integrity and available water management, porosity, or the diffusibility over gas, catalytic activity, workability, and the constituent that offers good interface contact on the film. If these functional attributes exist, especially the structure of an electrode will not be limited. Generally, since catalyst use is increased, at least one ion conductivity polymer should exist as some electrodes.

[0040]

Generally an electrode may have a flat-surface configuration substantially. A flat surface means the goods or the gestalt produced so that it may have far larger die length than a thickness dimension and a width method, or a fundamental dimension. As an example of such goods, a high polymer film or the film, a paper sheet, and a textile are mentioned. Once it is generated, such flat-surface goods may essentially be used as flat goods, or may be folded [they are wound around it and] up or twisted by the more complicated configuration.

[0041]

An electrode is porosity partially at least and porosity means the structure of a link hole with which the continuation path and path covering the whole matter are offered, or an opening in this case. further -- general -- an electrode -- a commercial usable rate -- it is -- reagin -- a diffusion ** cell -- or there is transportation ** cell need through an electrode.

[0042]

The mode of others of electrode preparation, an electrode catalyst bed, and a fuel cell technique is indicated by U.S. Pat. No. 5,211,984 and No. 5,234,777 (Wilson) (these written contents are included by reference in this specification). For example, Wilson teaches the transfer approach for carrying out fabricating of an electrode and electrode catalyst bed including use, ion conductivity polymer, and metal catalyst of catalyst content ink. In these patents, a non-catalyst-ized porosity electrode is arranged to the film of the catalyst in a fuel cell assembly, and forms the gaseous diffusion lining cloth for a catalyst film. However, even if there is generally a catalyst film of Wilson about porosity unlike the thing of this invention, only mere a few has.

[0043]

A desirable electrode is a layer formed from the conductive particulate matter which may contain the catalyst matter held together with the polymer binder. A hydrophobic binder, for example, polytetrafluoroethylene, may be used by request. Ion exchange resin may also be used as a binder.

[0044]

Extension expansion (expanded) or porous polytetrafluoroethylene may be used in order to support an electrode catalyst. Especially a desirable electrode may be prepared by the following technique "technique A."

[0045]

40 Prepare the dispersion liquid of the carbon black-platinum (50 mass %) particle (NE Chemicat Co.) of 5 g in the 2-methyl-1-propyl alcohol of g. The liquid constituent of the isopropyl alcohol containing 9 mass % Nafion (trademark) perfluoro-sulfonic acid type resin (DuPont) is added to dispersion liquid, and the assistance of ultrasonic churning is borrowed, it fully mixes, and the liquid mixture which has the relative concentration of 50 mass % ion-exchange resin and 50 mass % carbon black support platinum is generated. Liquid mixture is applied with a brush and a porous extension expansion polytetrafluoroethylene electrode support film (thickness of -16 micrometers; hole volume 94%;IBP0.12 kg/cm2) is sunk in. An air dried

removes a solvent. A composite-construction object is heat-treated at 120 degrees C for 24 hours, and this technique is completed.

[0046]

Even if this technique A uses the catalyst (carbon black-platinum) of 25 mass % with the fault fluorination ionomer polymer of the amount of remainders at least, for example, it may be performed. Preferably, the electrode in this compound structure has some porosity, and is reagent diffusibility.

[0047]

In order to use as electrode support, porosity or an extension expansion polytetrafluoroethylene film needs to be thin, for example, may have further especially preferably about 3 microns - about 200 microns of about 3 microns - about 30 microns of thickness of about 5 microns - about 20 microns. It is contacted with this conductivity constituent of the others in which a thin catalyst content electrode does not contain a catalyst relatively, and the path for reagent can be offered.

[0048]

The hole volume of ePTFE electrode support may be about 85% - about 95% preferably about 60% to about 95%, for example. the maximum hole size specified by the isopropanol bubble point (IBP) -- for example, about 0.05 kg/cm² - about 0.5 kg/cm² -- they may be about 0.05 kg/cm² - about 0.3 kg/cm² preferably. A bubble point is ASTM. It measured by the technique of F316-86. Isopropyl alcohol was used as humid liquid for being filled up with the hole of a trial specimen. A bubble point is the pressure of air required to permute the isopropyl alcohol from the maximum hole of a test specimen, and produce the primary continuous flow of the bubble detected according to those increases covering the whole layer of the isopropyl alcohol which covers a porous medium. This measured value offers the estimate of the maximum hole size.

[0049]

before vacuum evaporation of the band of the second metal [activity / in catalyst] -- an electrode -- desirable -- relative -- about 0.01 mg/cm² - about 1 mg/cm² of a low content -- desirable -- about 0.02 mg/cm² - about 0.5 mg/cm² -- it has catalyst restoration of about 0.05 mg/cm² - about 0.4 mg/cm² still more preferably. Preferably, it is less than two about 0.3 mg/cm. The total catalyst restoration for Single MEA is less than two about 0.2 mg/cm still more preferably less than two about 0.65 mg/cm preferably.

[0050]

First at least one metal [activity / in catalyst] is distributed over the porous whole front face of an electrode. the activity in catalyst -- **** -- generally a metal means that it is useful to offering a catalysis by a certain approach. The first and the second metal [activity / in catalyst] may be the same metals, and are the same metal preferably. Both the first and the second metal [activity / in catalyst] may be noble metals or a VIII group metal. As a specific example, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Ag, Au, Os, Re, Cu, nickel, Fe, Cr, Mo, Co, W, Mn, aluminum, Zn, and Sn are mentioned, desirable metals are nickel, Pd, and Pt, and Pt is the most desirable. A metal [activity / in catalyst / plurality] (for example, 2 metallicity) may also be chosen from this list by request. The co-catalyst and accelerator like C, nickel, aluminum, Na, Cr, and Sn may also exist. The conventional reagent of the arbitration for strengthening the fuel cell engine performance may be used.

[0051]

The first metal [activity / in catalyst] is the gestalt of a metal restoration carbon particle preferably. for example, a carbon particle -- at least 10 mass % -- a metal may be preferably filled up with the amount of a 20 mass % metal at least. Preferably, the first metal [activity / in catalyst] is relatively distributed over homogeneity, and is distributed at random by the whole electrode. An electrode may be formed from the particle XC72 (about 200 m²/g) of high surface area carbon, for example, the Balkan Peninsula, (Vulcan), and a black pearl (Black Pearls) 2000 (about 1000 m²/g) (Cabot, Boston, Mass.) (these are filled up with the particle of platinum with a size of about 20A - about 50A to electrode surface product restoration of about 0.35 mg/cm).

[0052]

The electrode other than a support metal catalyst should improve contact of the electrode to the film, and should contain further the ion conductivity polymer for increasing catalyst use. or [that the membranous ion conductivity polymer ("the first ion conductivity polymer") is substantially / as the ion conductivity polymer ("the second ion conductivity polymer") of an electrode / the same] -- or although it may differ, they are substantially the same preferably. Two ion conductivity matter may be substantially used with the bulking agent or additive of a content which (ii) (i) ii [which may be chosen so that it may have the same general chemical identity although it has a different equivalent mass] Is different in it being the same, or (iii) although it has the same general polymer principal chain, it means that it may have a different ion radical.

[0053]

an electrode -- at least one hydrophobic constituent, for example, a fluorination polymer, -- a fault fluorination polymer, for example, polytetrafluoroethylene, may be included further preferably. This hydrophobic constituent may be condensed by the electrode-film interface by request. As other examples, tetrafluoroethylene / (perfluoro-alkyl) vinyl ether copolymer (PFA), or tetrafluoroethylene / hexafluoropropylene copolymer (FEP) is mentioned. This fluorination hydrophobic constituent can be useful to improving the waterproofness in an electrode surface.

[0054]

a hole -- a formation agent or the bulking agent for electric anticorrosion, for example, ammonium bicarbonate, a sodium chloride, or a calcium carbonate may also be contained in an electrode. Heating or extraction removes this reagent, it produces an opening, and can improve gaseous diffusion nature. Gaseous diffusion nature may suit an application.

[0055]

An electrode may contain further at least one solvent used during electrode preparation. However, a solvent may evaporate gradually from an electrode. So, the solvent which exists first may not exist in an anaphase. A solvent is known in the electrode ink preparation object industry. A polar solvent and alcohol are mentioned as an example of a solvent.

[0056]

Film The ion conductivity film should offer reinforcement, high ion conductivity, and the good interface contact to an electrode. If these functional attributes exist, it will not have membranous structure especially for limitation. The strengthening complex film is desirable.

[0057]

The film is desirable mainly produced from the mixture of a fault fluorination polymer and fluorination ion exchange resin preferably from one or the fluorination polymer beyond it.

[0058]

In the desirable embodiment, the film is prepared from the porosity or extension expansion polytetrafluoroethylene into which it sinks with ion exchange resin (trademark) (EW may be 1100), for example, a sulfonation fault fluorination ionomer, for example, Nafion. The same ionomer (trademark) (Asahi Glass), for example, the deflection myon, may be used. The open hole volume [all (> 90%) substantially] may sink in so that a high Gurley number (> 10,000 seconds) may be offered. The sinking-in film is indicated by U.S. Pat. No. 5,547,551, No. 5,635,041, and No. 5,599,614 (Bahar etc.) (these written contents are included by reference in this specification). These patents indicate the description of the trial technique and the film.

[0059]

The film may be prepared by use of the microporous base material made according to instruction of U.S. Pat. No. 3,593,566 (these written contents are included by reference in this specification). The basis is available from W.L.Gore and Associate and Inc. (Elkton, MD) with various gestalten. Such a base material has larger porosity than 35%. Preferably, porosity is about 70% - 95%. The porous fine structure may include the vibrant tune in which a link is carried out by (i) fibril, or (ii) fibril.

[0060]

The average pole diameter about a base material may be about 0.05 microns - about 0.4 microns. Pore-volume-distribution values may be about 1.05 - abbreviation 1.20. Pole diameter measurement is made by Coulter Electronics and Coulter Porometer (trademark) made from Inc. (Hialeah, FI). Coulter Porometer is an instrument which offers the automatic measure of the pore volume distribution in a porous medium using the liquid displacement method indicated by 1298-89 with a sufficient ASTM criterion. Porometer increases a sample absentminded atmospheric pressure and decides the pore volume distribution of a sample by measuring the flow produced as a result. This distribution is the measured value of membranous homogeneous extent (that is, ***** means that there is almost no difference between the minimum pole diameter and a maximum pole diameter). Porometer also calculates an average style pole diameter. By definition, the one half of the liquid flow which passes along a filter is produced through the hole of on this path or the bottom.

[0061]

A high Gurley number is desirable about the film. A Gurley airstream trial measures the time amount (second) in which the air of 100 cc passes along the sample of a 1 square inch by Gurley Densometer (ASTM D 726-58) with the water pressure of 4.88 inches. A sample is placed between stationary plates. Next, a cylinder is taken down calmly. The time amount (second) taken to transpose the aforementioned

specific volume to a cylinder is recorded using an automatic timer (or stop watch). This time amount is a Gurley number. Although the Frazier airstream trial is the same, or most is very thin, it is used for the film of patency. An exam reports the flow rate (foot 3/matter of the /foot 2) of the matter in 0.5 inch water pressure.

[0062]

Preferably, although bipolar membrane is larger than about 3 microns, it is thinness which has still more preferably less than about 50 microns of less than about 75 microns of thickness which is less than about 30 microns still more preferably. Less than [about 20 microns and it] is the most desirable. Thickness may be decided by use of a snap gage like Johannes Kafer Co. Model No. F1000/302. Measured value is taken in at least 4 fields of each specimen.

[0063]

Furthermore, the film should have high ionic conductivity and a desirable still more desirable larger, larger value [than about 8.5 mhos/cm²] than about 22 mhos/cm². Ionic conductivity may be examined using a Palico 9100-2 mold trial system. This trial system consisted of the bath of the one-mol sulfuric acid held at 25-degree C constant temperature. Having been sunk during the bath were four probes used in order to impose a current and to measure an electrical potential difference with a "standard Kelvin" 4 end measuring method. The equipment which can hold an eliminator like the sample film examined was placed between probes. First, without following an eliminator on a proper place, the square wave current signal was introduced during the bath, and the square wave electrical potential difference produced as a result was measured. This offered the index of resistance of an acid bath. Next, the sample film was put in into the film supporting structure, and the secondary square wave current signal was introduced during the bath. The square wave electrical potential difference produced as a result was measured between probes. This is the measured value of resistance for the film and a bath. The resistance by the film independent became clear by deducting this numeric value from a primary signal value.

[0064]

the 1 side of a basic porosity substrate, or both sides -- the solution of an ion conductivity polymer -- repeating -- a contact ** cell -- sinking-in bipolar membrane can be prepared by things. It can sink in using a surfactant. It uses for removing a solvent, performing heating, and combining or fixing an ion conductivity polymer in a basic substrate in each sinking-in phase.

[0065]

A cascade screen can be used. For example, a cascade screen cannot hardly have a problem accompanying a pinhole. The film may contain a catalyst metal, for example, platinum, and a metallic oxide, for example, a silica.

[0066]

As desirable film, a known thing is especially mentioned as W.L. Gore and Associates and available GORE-SELECT (trademark) from Inc. (Elkton, MD).

[0067]

A merge of an electrode and the film; interface field The important advantage of this invention is to avoid the difficulty of a thin film being merged to an electrode by conventional approach like hot working. Film loss may take place in connection with hot working. Electrode-film combination suits mechanically and electrochemically.

[0068]

An electrode is contacted with the film and forms an interface field. In an interface field, both the film and an electrode can affect the activity produced to the field. Generally this interface field is a flat surface substantially like the film and an electrode. not expecting the output of a fuel cell preferably in this interface field -- and the band which is the second layer or coating of a metal [activity / in catalyst] improved substantially exists. Since a mating face may have flexibility, heterogeneity, porosity, and surface rough nature, the interface field is not necessarily completely homogeneous. Furthermore, before an electrode surface contacts a membranous ion conductivity polymer, an ion conductivity polymer may exist on the surface of an electrode. A union or fusion of two ion conductivity polymers may take place. However, since a band is conductivity like an electrode, the band of the second metal [activity / in catalyst] is more nearly related than a film side from the electrode side of an interface generally. Nevertheless, to relate some of bands with the film similarly is considered by the process in which in some cases it is used in order to generate the band of an interface and the second metal [activity / in catalyst].

[0069]

A film-electrode interface field may have effect conveniently done by sinking in an electrode by ion

conductivity resin before combination with the film of an electrode further, after the band of the second metal [activity / in catalyst] incorporates. This ** Singh is useful to improving three-phase-circuit contact of the ion conductivity matter, the catalyst matter, and the conductive matter.

[0070]

MEA which shows output increase the band of the second metal [activity / in catalyst] in an interface field -- incorporating -- as compared with the contrast MEA without the band of the second metal [activity / in catalyst], increase of a ratio with a still larger output ($p=1 \times V$) of the current density (mA/cm²) in the predetermined electrical potential difference (for example, 0.6 V) about a polarization curve may be produced. Increase of this percentage may be the height beyond 40% or it still more preferably 30% preferably 20% or more than it. In some cases, the amelioration exceeding 90% was observed.

[0071]

Unexpected more large percent increase may be found out about a thinner band. So, the important advantage of this invention is that high percent power increase may be observed with installation of only the thin catalyst film, and R ratio may be defined as follows. : Increase % / band thickness in current density (A) (Current density is measured by 0.6 V by the polarization curve under stationary conditions among a formula) . About 60 degrees C - about 80 degrees C of cell temperature should be about 65 degrees C preferably. For example, when the increase of 33% is found out about vacuum evaporation of a 50A layer, this R ratio is about 0.7 (refer to the example of an operation). Similarly, when the increase of 46% is found out about vacuum evaporation of a 50A layer, this R ratio is about 0.9. When the increase of 113% is found out concerning 5A coating also unexpectedly, R is larger than 22 (22.6). so, larger as a surprising description of this invention than 0.5 -- preferably larger than 1 -- larger still more preferably than 5 -- larger still more preferably than 10 -- it is even still more preferably larger than 20 -- a certain R value is mentioned. When it is necessary to suit the application of congratulation specification by request, an R value may be less than 30 preferably less than 50.

[0072]

Band thickness and restoration The thickness of the band of the second metal [activity / in catalyst] which expresses appropriate average thickness statistically may be measured by the statistics target known in this industry by the clear approach. as these examples, direct and an indirect (or -- low -- direct) measuring method are mentioned. The direct method using the sample of a collection component may be used in order to corroborate the thickness at the time of measuring by the indirect approach used during generation. The direct approach may include cross-section analysis of the structure after the combination of an electrode and the film. The indirect (or direct fewer) approach includes the knowledge of a generation method, for example, includes use of the microbalance accompanied by use of a known evaporation rate and vacuum evaporation time amount (for example, the vacuum evaporation for 50 seconds produces the average thickness of about 50A in the evaporation rate of 1A/second). A standard (Witness) slide is used, a calibration curve is established, and it can be useful to decision of thickness. As the other approaches, a scanning electron microscope, a transmission electron microscope, atomic absorption, and mass analysis technique are mentioned. If many approaches are used by request, it corroborates that desirable band thickness exists and it is, the effect of the processing processing exerted on the thickness about a predetermined system may be decided.

[0073]

generally -- the band of the second metal [activity / in catalyst] -- essential -- the metal of one class -- an implication -- or -- and the case where it changes -- band thickness -- about 3A - about 475A -- especially, about 5A - about 250A may be about 5A - about 50A further especially. Generally, larger thickness than about 475A reduces layer homogeneity, and, probably can intercept *****. However, extent by which diffusion is intercepted is obtained according to the structure of a band.

[0074]

generally -- the band of the second metal [activity / in catalyst] -- essential -- the metal of at least two classes -- an implication -- or -- and the case where it changes -- band thickness -- relative -- more -- thick -- for example, about 3A - about 5,000A -- especially, about 50A - about 1,500A may be about 150A - about 500A further especially.

[0075]

Especially especially as an example of restoration of the band of second at least one metal [activity / in catalyst], or surface restoration, about 0.005 mg/cm² - about 0.02 mg/cm² are mentioned to about 0.0006 mg/cm² - about 0.12 mg/cm² especially about 0.0007 mg/cm² - about 0.09 mg/cm², and a pan at 0.001 mg/cm² - about 0.05 mg/cm², and a pan.

[0076]

Generally, when the band of the second metal [activity / in catalyst] contains at least two metals, large thickness and high restoration may be needed relatively [the second metal / activity / in catalyst]. the range of thickness -- for example, 3A - 50A - 1,500A 5,000A may be 150A - 500A further especially especially. Especially restoration range may be 0.02 mg/cm² - about 0.3 mg/cm² at about 0.001 mg/cm² - about 0.7 mg/cm² especially 0.01 mg/cm² - about 0.4 mg/cm², and a pan.

[0077]

The thickness and restoration which offer the optimal combination of a property generally are desirable, and obtain this by the specific application.

[0078]

The vacuum evaporatio approach As the typical vacuum evaporatio approach, chemical vacuum deposition, a physical vapor deposition or heat vacuum evaporatio, cathode arc vacuum evaporatio, ion sputtering, and ion beam auxiliary vacuum evaporatio (IBAD) are mentioned. The approach of a low vacuum / convection-current base of requiring a low vacuum is jet vacuum evaporatio (JVD).

Contamination of a film may be made into the minimum, holding good control of the thickness of a film, and the whole homogeneity, since an ingredient is vapor-deposited in a vacuum (typically 13.3 mPa or under 1×10^{-4} torr). The vacuum evaporatio on a large field may be attained by 2 reel round trip types or the web coating method. These, and other vacuum evaporatio techniques especially magnetron sputtering and a physical vapor deposition are used for this invention.

[0079]

An electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) is used most preferably. An evaporation rate may be the range of 0.1A/second - 10A/second. Heating of a substrate may be limited when required.

[0080]

Furthermore, a vacuum is not needed, for example, the vacuum evaporatio approach like combustion chemical vacuum deposition (CCVD) may be used. Although wet chemical vapor deposition may be used, it is not desirable.

[0081]

The structure or the gestalt of a band which second at least one metal [activity / in catalyst] vapor-deposited is acquired by restoration of a substrate, the vacuum evaporatio approach, and the second metal [activity / in catalyst]. Structure may be analyzed by for example, the field emission scanning electron microscope (FE-SEM). This analysis shows the thing of the second metal [activity / in catalyst] for which a uniform band is formed relatively. This substantial homogeneity exists regardless of the class of existing film gestalt. Generally, spatter vacuum evaporatio can offer a heat evaporation method, for example, a band denser than EB-PVD. Generally, an EB-PVD band shows a more advanced surface organization. The outstanding power amelioration which the theory and the detailed structure of this invention were not fully understood; but was found out in this specification may be for the surface organization where an eye is coarse relatively. The granularity of this eye can offer much surface area, for example from that for good reagin transportation and a reaction.

[0082]

For example, the measurable increase with small however electric-field brightness can be relatively specified in comparison with the 5A contrast electrode with which FE-SEM analysis of an electrode does not have a vacuum evaporatio band in thin band thickness. Uniform vacuum evaporatio was observed unexpectedly and relatively. For example, by the thick thickness of 50A, FE-SEM analysis can specify about 25 diameter nm - about 100 nm especially about 30 nm - about 70 nm, and a globular form vibrant tune on the real target of the vacuum evaporatio metal of about 50 nm further especially. For example, especially as for FE-SEM analysis, a rod specifies about 20 nm - about 60 nm, and the rod configuration structure that has the diameter of about 40 nm especially even for the larger thickness of 500A in about 20 nm - about 100 nm, and the pan other than a substantial globular form vibrant tune. The die length of a rod may change. A whisker or a pilliform gestalt may be generated.

[0083]

Explanation of the second embodiment: Poisoning reduction In the embodiment of aforementioned this invention, both the first and the second metal [activity / in catalyst] were indicated as a part of membrane electrode combination. In these embodiments, the second metal [activity / in catalyst] beyond one or it is preferably vapor-deposited by vacuum evaporatio as a metal band of a film-electrode interface field. This band is separate from the first metal [activity / in catalyst] beyond one which is some electrodes, or it. Collectively, these embodiments are called "the first embodiment" for this adaptation, and include the

embodiment which does not have all the metals [activity / in catalyst / electrode] in the band of the second catalyst.

[0084]

However, in the alternative-like embodiment indicated here, the electrode of film-electrode combination does not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially, but contains at least two different metals [activity / in catalyst] which is useful to the band of the second metal [activity / in catalyst] improving the resistance over poisoning. So, it mainly concerns and all catalytic activity is essentially from a band preferably. for the purpose detail in the letter [this], these alternative-like embodiments in which an electrode does not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially are collectively called "the second embodiment", and are further explained below by this detail in the letter.

[0085]

In the second embodiment, the amount of the first metal [activity / in catalyst] is preferably made into the minimum so that an electrode may not contain the first metal [activity / in catalyst] substantially and may not contain it on the whole preferably substantially. The catalyst-restoration for the first metal [activity / in catalyst] may be less than two about 0.001 mg/cm still more preferably less than two about 0.01 mg/cm preferably less than two about 0.1 mg/cm especially in the second embodiment. This minimization of the amount of the first metal [activity / in catalyst] is especially desirable when only the first one metal [activity / in catalyst] exists (for example, only platinum exists). In this case, when the amount of the first metal [activity / in catalyst] is not minimized, a metal expensive for poisoning may be wasted.

[0086]

In the second embodiment, the conductive gas diffusion electrode which does not have a catalyst in essence may be used as a substrate for vacuum evaporatio of the band of second at least two metal [activity / in catalyst]. This non-catalyst-ized electrode may include the hydrophobic binder for for example, a conductive carbon particle and a particle. a hydrophobic binder -- for example, a fluorination polymer -- it may be a fault fluorination polymer, for example, polytetrafluoroethylene, preferably. An example of a non-catalyst-ized gas diffusion electrode may be found out by the non-catalyst-ized gas diffusion electrode or medium of ELAT (trademark) series (available from E-TEK, Inc., Natick, and Mass). About 1 micron (0.001 mm) - about 1,000 microns (1 mm) further especially of thickness of the electrode before vacuum evaporatio of the second metal [activity / in catalyst] may be about 250 microns (0.250 mm) - about 750 microns (0.750 mm), for example. Relatively, the combination of a thin electrode component may be used in order to form thicker electrode structure. As mentioned above, fibrillation or extension expansion polytetrafluoroethylene may be used in order to carry out fabricating of the electrode.

[0087]

In the second embodiment, further especially the thickness of the band which includes second at least two metal [activity / in catalyst] may be about 150A - about 500A 3A - about 5,000A of abbreviation, and 50A - about 1,500A of abbreviation. About the cathode, band thickness should be at least 500A, and, on the other hand, band thickness may be less than 500A about an anode.

[0088]

In the second embodiment, especially band restoration may be 0.02 mg/cm² - about 0.3 mg/cm² at about 0.001 mg/cm² - about 0.7 mg/cm² especially 0.01 mg/cm² - about 0.4 mg/cm², and a pan.

[0089]

A band may include at least two metals [activity / in catalyst] which may be alloyed in part at least and which are alloyed especially substantially. Many alloy phases may exist and the mixture of alloying and a non-alloying phase may also exist. Alloying may be detected by X-ray diffraction (XRD) analysis of a metal. although it may furthermore be detected by X-ray-photoelectron-spectroscopy (XPS) analysis -- however -- generally -- XPS -- although law is not so desirable for detection of alloying since it reflects surface analysis -- on the other hand -- XRD -- law reflects bulk analysis. XRD may be beneficially used, also in order to detect the degree of crystallinity in the band of the second metal [activity / in catalyst]. Probably, the ** method may be used in order to carry out the probe of the structure (for example, bulk pair surface structure) of a vacuum evaporatio band.

[0090]

Vacuum deposition is described above in explanation of the first embodiment, and sputtering and heat evaporation are mentioned as the example. In a multi-metal physical vapor deposition, for example, an electron beam physical vapor deposition, the source of a metal where about 99.9 mass % platinum and a 99.9 mass % ruthenium are separate evaporates. Preferably, about the 2 metal mixture of these metals, the atomic ratio of each metal is about 1:1. Coincidence or serial physical vapor deposition may be used. Two

different sources of supply are used, and it evaporates in coincidence together, and a steamy constituent is controlled by coincidence vacuum evaporation by the relative boil off rate of each source of supply. Serially, by vacuum evaporation, each metal evaporates from the source of supply separately by the toggle Mr. method, and is vapor-deposited on a selection substrate by the mutual thin layer. Metaled alloying can encounter, when a layer is thin enough. Furthermore, ion bombardment processing (IBAD), for example, ion beam auxiliary vacuum evaporation, may be used for an encounter ** cell sake in alloying. Generally, coincidence vacuum evaporation is desirable.

[0091]

In the another embodiment, the band of the second metal [activity / in catalyst] can be vapor-deposited using the sputtering method, for example, multi-target dc sputtering. A band may contain for example, the platinum alloy of 3 yuan.

[0092]

The amelioration in the membrane electrode assembly engine performance may be detected by migration of initiation of substantial electrode polarization to current density higher than (i), and reduction of the potential to which (ii) fuel mixture can oxidize at effectiveness in spite of existence of an impurity like CO. The comparative poisoning-proof sex test may be performed by comparing the engine performance between the samples whose only differences are the presentations of the band of a vacuum evaporation metal. Although this includes specific explanation of the second embodiment in this paragraph, the further explanation including engine-performance explanation is shown in the term of an example.

[0093]

MEA and the fuel cell collecting method The half cell which incorporates a band, or MEA can be collected using some approaches. In explanation of these approaches, an assembly component contains an electrode and the film. A band may be vapor-deposited on an assembly component directly or indirectly. In direct vacuum evaporation, a band is directly vapor-deposited as a part of MEA assembly on an electrode, the film, or both. however, in indirect vacuum evaporation, a band is first vapor-deposited not on an assembly component but on a substrate -- having -- a degree -- a band -- the assembly component from a substrate -- it is preferably moved to the film. Although especially a substrate is not limited, it may be the flake-ized polytetrafluoroethylene which enables easy migration and preservation of for example, a low surface energy base material, for example, a band.

[0094]

A fuel cell and a stack can be collected using still more nearly another constituent and conventional approach. For example, as a gaseous diffusion medium, ELAT (trademark) gaseous diffusion intermediation (available from E-TEK, Inc., Natick, and Mass) and a CARBEL(trademark) CL gas dispersion medium (W. available from L.Gore and Associates, Inc., Elkton, and MD) are mentioned, for example. The catalyst of the gaseous diffusion medium is carried out by request using one or the metal beyond it, for example, noble metals, for example, platinum, and it can improve the engine performance. For example, catalyst processing of a gaseous diffusion medium can improve a reaction like the reaction which activates a different-species catalysis, for example, is made to carry out the water-gas water gas shift reaction of the (i) carbon monoxide to water, and generates a carbon dioxide and hydrogen, and the reaction which is made to carry out the alternative oxidation reaction of the (ii) carbon monoxide and the oxygen, and generates a carbon dioxide. Furthermore, a catalyst can offer the absorption part for capturing the carbon monoxide produced from a poisoning fuel like reformat. The catalyst of the gaseous diffusion medium may be carried out by vacuum deposition like a physical vapor deposition. Furthermore, the fuel cell gasket made from GORE-TEX (trademark) (W. available from L.Gore and Associates and Inc.) may be used, for example. Especially this invention is not necessarily limited by these additional constituents and approaches.

[0095]

Known MEA is also available from W.L.Gore and Associates and Inc. (Elkton, MD) as PRIMEA (trademark) (for example, 5000 and 5510 series is included).

[0096]

A typical application and engine performance This invention is multiple-purpose nature and may be used for various applications. : which gives the example to below -- vehicle for conveyance which has requirements including (i) high power consistency and low cost, for example, passenger car, truck, and bus; (ii) -- efficient, quiescence power application; for which a longevity life is needed and (iii) a portable power application, for example, portable television, a fan, and other consumption products. The approach for using a fuel cell for these applications is known.

[0097]

MEA of this invention can provide an unexpected thing with larger catalyst **** activity than 5,000 mA per metal 1 mg [activity / in catalyst] per [than 2,500 mA / larger] metal 1 mg [desirable and activity / in catalyst]. Especially on this catalyst **** activity level, when poisoning-proof nature also exists, activation of commercialization is attained. The band of the second metal [activity / in catalyst] does not correct important requirements for commercial consideration like the existing water balance. So, MEA of this invention may be operated under the same temperature and humidification conditions.

[0098]

Finally, still more nearly another fuel cell technique is indicated in the bibliography quoted by the background of invention, and the following bibliographies (these written contents). By reference It is contained in this specification. : (i)"High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electordes", Hirano et al.; *Electrochimica Acta*, vol.42, No.10, and pp.1587-1593(1997); (ii)"Effect of sputtered film of platinum on low platinum loadingelectrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells" and Mukerjee et al.; *Electrochimica Acta*, vol.38, and No.12, pp.1661-1669(1993);(iii)"Sputtered fuel cell electrodes", Weber et al.; *J.Electrochem.Soc.* and June 1987, pp.1416-1419; and (iv)"Anodic oxidation of methanol ata gold modified platinum electrocatalyst prepared by RF sputtering on a glassy carbon support", *Electrochimica Acta*, Vol.36, No.5/6, pp.947-951, 1991.

[0099]

Although the following examples explain this invention further, this invention is not limited to these.

[0100]

Example The general technique In each example, unless it wrote in a separate paragraph, the ion conductivity film (proton exchange film, PEM) was about 20 microns in thickness. The film was full sinking-in film which has the high Gurley number ($> 10,000$ seconds) and high ionic conductivity which were prepared by sinking in extension expansion polytetrafluoroethylene with fault fluorination sulfonic acid type resin (FLEMION (trademark), EW950) as indicated by U.S. Pat. No. 5,547,551, No. 5,635,041, and No. 5,599,614 (Bahar etc.) (these written contents are included by reference in this specification). the film is called GORE-SELECT (trademark) -- it is available from W.L.Gore and Associates and Inc. (Elkton, MD).

[0101]

Unless it wrote in a separate paragraph, the electrode containing the first metal [activity / in catalyst] was prepared like the above about Technique A, and produced target metal restoration. An electrode includes Pt, ion conductivity polymer, and solvent which were supported on carbon. The electrode had the platinum restoration which is the range of 0.05 mgPt/cm² - 0.4 mgPt/cm².

[0102]

In the following examples 2 and 4, the band of the second metal [activity / in catalyst] was covered or vapor-deposited on the electrode or the membranous substrate by the electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). Although the substrate which is 6 in x 6 in typically was carried on the four-point electrode-holder circular conveyor in vacuum areole by this technique, each electrode holder was carried on the revolving shaft here, and that each was pivotable in the perimeter of the main shaft of a rotation conveyor. The platinum target was prepared by fusing the platinum coin of 99.95% of purity, and re-cooling after that in the 2 in.x 2 in. crucible in vacuum areole (diameter 1.5 m, die-length 2 m). The crucible was also placed into vacuum areole. Next, areole were exhausted using the diffusion pump under to 10⁻⁴ torr (for example, 5 x 10⁻⁵ torr). Next, the electron beam was used for heating, the platinum target was evaporated, and platinum was made to condense on a substrate. the both revolving shafts perimeter of the electrode holder under vacuum evaporatio -- a sample -- a rotation ** cell -- the area homogeneity of vacuum evaporatio coating was guaranteed by things. The amount of the vapor-deposited platinum band was measured using an oscillating crystal microbalance, a measuring curve, an evaporation rate, and time amount. Band thickness and a fill were calculated.

[0103]

After the following reached example 1-3 and MEA reached the steady state in 5, I-V measured value was obtained.

[0104]

The area of the cathode which contacts the film in each example, and an anode was substantially the same. However, such area does not need to be the same when carrying out this invention.

[0105]

Unless it wrote in a separate paragraph, the MEA trial was performed using pressing; in 25 cm² electrode

activity area; ELAT (trademark) gaseous diffusion medium (available from E-TEK, Inc., Natick, and MA); 200 lb in/bolt torque, and a GLOBE TECH (trademark) computer control fuel cell assay place. It was thought that a gaseous diffusion medium contained about 70% of graphite cloth and 30% of polytetrafluoroethylene. Eye pressing compensated compression of MEA to flowing space and a diffuser.
[0106]

The catalyst and the electrode layer were supported to the polytetrafluoroethylene flesh-side ground, and it was made to move to the film from lining cloth with the replica method using compression between heat. Unless it wrote in a separate paragraph, compression between heat was performed for 3 minutes at 160 degrees C by 15 ton restoration. Lining cloth is removed after that, an enveloping layer (an unit or plurality) is combined with the 1 side of the film, and it was kept placed in the center.
[0107]

Unless it wrote in a separate paragraph, except for the point that z inclination band does not exist in Contrast MEA, Contrast MEA was substantially [as MEA of this invention] the same.
[0108]

Example 1 An example 1 explains the indirect method which vapor-deposits the second metal [activity / in catalyst] on a substrate first before the migration to the film or an electrode from a substrate.
[0109]

50A platinum coating band (0.01 mg/cm²) was vapor-deposited in a second in 1A /to the flake-sized PTFE substrate flesh-side ground by EB-PVD. Next, a catalyst band is moved on the film with a replica method, 50A catalyst band is combined with the 1 side of the film, and it was kept placed in the center. The area of the film classified according to a translatability catalyst is activity area. The replica method was used for the wrap sake for activity area, and the catalyst addition electrode (0.3 mgPt/cm²) was made to adhere to each ** of the catalyst addition film. Therefore, the 1 side of MEA had z inclination band of platinum in the film / electrode interface.
[0110]

25 The preparation MEA which has the activity area of cm² was respectively put in between the gaskets in a 25 cm² activity area fuel cell trial fixture or a cell. It has arranged the electrode containing z inclination band towards the direction of a cascade in contact with an oxidant (air). Next, the trial fixture was attached in the fuel cell examination site for data capture.
[0111]

0 The MEA engine performance was evaluated using ***** in psig and 15 psig. 0 About psig cell *****, the cell was operated at 60 degrees C using the hydrogen and air which were humidified at the dew-point (20 degrees C and 55 degrees C), respectively. 15 Concerning [both] psig cell *****, it supplied by 15 psig and the cell was operated at 75 degrees C using the hydrogen and air which were humidified at the dew-point (30 degrees C and 70 degrees C). Hydrogen and the air rate of flow were set up 2 of the stoichiometry value needed for a theoretical target producing a predetermined cell current output, and 3.5 times.
[0112]

Drawing 5 shows the fuel cell output voltage in the various current outputs about MEA in 0 psig. As compared with the same contrast MEA, the engine performance which was excellent in MEA of this invention was substantially observed except having not contained z inclination catalyst bed. For example, at 0.6 V, MEA of this invention produced about 1200 mA/cm² to having been only about 820 mA/cm² in reference (increase of 46%).
[0113]

Similarly, drawing 6 shows the data about 15 psig cells. Furthermore, polarization analysis covered the current density of all range, and showed the engine-performance improvement. For example, in 0.6 V, although it is substantially the same, about the contrast MEA which does not contain z inclination cathode, MEA containing z inclination cathode produces about 1600 mA/cm² to having been only about 1200 mA/cm² (increase of 33%). power flux density is also plotted by drawing 6 -- **** (p=IxV) -- the power-flux-density improvement was also distinct.
[0114]

Drawing 7 shows the electrode catalyst **** activity analysis of 15 psig cells. Mass activity is the amount (or generated alternating current power) of the current produced in per unit mass of the catalyst metal in an active region. So, a mass activity unit is Pt1 mg for mA / current generation (namely, Pt1 mg for mW / power generation). 0.6 In V, MEA which has z inclination cathode as compared with having been only about 2,000 mA/mgPt about the contrast MEA which does not contain z inclination cathode although it is

substantially the same produced the value exceeding 2,500 mA/mgPt also unexpectedly (namely, increase of 25%).

[0115]

As for drawing 8, z inclination catalyst band shows from a cathode the data about MEA in 0 psig which were some anodes. an improvement of the engine performance concerning [polarization analysis] z inclination anode also unexpectedly -- having shown clearly (it being an increase of 12% at 0.6 V) -- however, the improvement was not large the same forge fire as the thing about MEA which has z inclination cathode.

[0116]

Example 2 At this example, direct vacuum evaporatio of the band on an electrode was performed by two band thickness. Vacuum evaporatio was performed by EB-PVD. The catalyst addition electrode which has z inclination vapor-deposited on it had restoration of 0.1 mgPt/cm² before vacuum evaporatio. About one sample, the evaporation rate attained 50A band in a second in 0.2-0.3A /(0.01 mgPt/cm²). The second electrode was covered with 0.1A/second in rate, and 5A band was attained (0.01 mgPt/cm²). About both samples, the electrode (anode) containing the platinum of 0.05 mg/cm² was used.

[0117]

0 The MEA engine performance was further evaluated using ***** in psig and 15 psig. About all experiments, it supplied by both 0 psig(s) and the cell was operated at 65 degrees C using the hydrogen and air which were humidified at the 60-degree C dew-point. Hydrogen and the air rate of flow were set up 1.2 of the stoichiometry value needed for a theoretical target producing a predetermined cell current output, respectively, and 3.5 times.

[0118]

Drawing 9 shows the power output amelioration by 0 psig. The improvement of (the increase of 92%) from 240 mA/cm² about Contrast MEA to 460 mA/cm² about (i) 50A vacuum evaporatio, (the increase of 113%) to 510 mA/cm² about (ii) 5A vacuum evaporatio, and the current density in 0.6 V was observed. Increase % in this electrical potential difference that offered lower restoration (thin vacuum evaporatio) unexpectedly was large.

[0119]

Drawing 10 shows the fuel cell engine performance in 15 psig ***** converted into both the current density and power flux density about 5A sample. Data showed the increase to 440 to 860 mA/cm² of the current density in 0.6 V (increase of 95%), and were accompanied by substantial increase of peak power flux density. drawing 1010 -- 15 -- the polarizability ability as compensation cell potential to the current density in psig is also shown. When it converts into compensation potential and a polarization curve is expressed, the electrode catalyst engine performance of z inclination cathode is independently indicated to be an operation of other MEA constituents. By the comparison of compensation potential, drawing 10 showed that amelioration of the MEA engine performance was not from some of other false secondary actions by amelioration (it originates in z inclination layer) of the cathode engine performance.

[0120]

Drawing 11 shows the corresponding improvement in the electrode catalyst **** activity and the specific power in 15 psig. Observed strengthening in electrode catalyst use was proportional to strengthening of a current/power flux density.

[0121]

% increase of the current also unexpectedly found out by 0.6 V was intentionally high in the example 2 as compared with the example 1. Furthermore, MEA of an example 2 had noble metals fewer than MEA of an example 1.

[0122]

Example 3 This example explains DC magnetron sputtering in comparison with EB-PVD. The electrode (0.4 mgPt/cm²) of the flake-ized PTFE flesh-side ground was covered with DC magnetron sputtering. Thickness 0.127 mm and the platinum foil of 99.9% of purity were offered as a target, and vacuum cubicle pressure was held to 8 x 10⁻⁴ torr. Especially, the vacuum of under 10⁻⁴ torr was established, then, the high grade argon was blended into it, and ** was raised to 8 x 10⁻⁴ torr. The platinum evaporation rate was about 1A/second succeedingly until it attained platinum restoration (50A) of 0.01 mg/cm². This spatter processing electrode was used as a cathode. The non-spatter-ized electrode (0.4 mgPt/cm²) was offered as an anode.

[0123]

0 The MEA engine performance was evaluated using ***** in psig and 15 psig. 0 Concerning [both] psig cell ***** , it supplied by 0 psig and the cell was operated at 70 degrees C using the hydrogen and air

which were humidified at the dew-point (55 degrees C and 70 degrees C), respectively. 15 psig cell ***** was carried out at the cell temperature of 80 degrees C, and both hydrogen and air were supplied by 15 psig, and were humidified at the dew-point (60 degrees C and 75 degrees C), respectively. Hydrogen and the air rate of flow were set up 2 of a stoichiometry value, and 3.5 times about all experiments, respectively.

[0124]

Drawing 12 shows that an improvement (increase of 28%) of the current density from 820 mA/cm² about Contrast MEA to 1050 mA/cm² about the spatter-sized z inclination MEA is accepted about 0 psig in 0.6 V. Drawing 13 shows the fuel cell engine performance in 15 psig *****. About a spatter-sized cathode, an improvement (increase of 13%) of the current density from 1200 mA/cm² (contrast MEA) to 1360 mA/cm² about a spatter-sized cathode is accepted. So, although the increase of % in an example 3 was observed in the example 2, it was not [like] large.

[0125]

Example 4 The film was covered with platinum using EB-PVD and DC magnetron sputtering. the restoration about a different sample -- 0.001 and 0. -- they were 01, 0.05, and 0.1 mgPt/cm². The 1 side of the film was covered. MEA was prepared from the covering film.

[0126]

Example 5 By the indirect transferring method, the band (50A) of the second metal [activity / in catalyst] was vapor-deposited on the film. The heat and pressure of Pt / the flake-sized PTEF were carried out to the film, and Pt evaporation layer was combined with the film with the replica method. It left the band of 50APt layer which removed the flake-sized ** TFE layer, therefore was combined with the film. Next, a catalyst addition electrode (0.3 mgPt/cm²) is made to adhere by compression between heat, and the first MEA is formed.

[0127]

The cathode activity phase was electrode structure just formed of thin 50APt layer combined with the film. The anode had restoration of 0.2 mgPt/cm².

[0128]

0 psig ***** estimated polarizability ability. The atmospheric-pressure experiment which has both an anode in 0/0 psig and a cathode, respectively was conducted at 60-degree-C cell temperature using the hydrogen and air reagin which saturated relative humidity about 100% in the humidification bottle. Next, an anode, hydrogen and a cathode, air, and reagin were saturated with 20/60 degree C, respectively. The reagin style was set up by 2/3.5 time the stoichiometry value about hydrogen and air, respectively, and stoichiometric flow was held by the whole polarization curve.

[0129]

Drawing 14 shows the engine performance of primary and secondary MEA. Although low activity [in / difference / of the engine performance observed between two MEA(s) / by this low restoration / in 50A layer / itself] is shown, that existence by the interface between an electrode catalyst bed and the film produces a power improvement, and an electrode current consistency profile is improved.

[0130]

FE-SEM analysis FE-SEM analysis was performed about three samples (drawing 16 -18) which have different band thickness vapor-deposited on the electrode, concerning the 1 comparison sample (drawing 15) of the electrode which does not have the existing band. About drawing 15 -18, scale factors were 20Kx (es), and electronic beam energy was 2 keV. Analysis showed band vacuum evaporatio of homogeneity relatively, and drawing 15 -18 were the typical thing. Generally, the fine structure was shown by the shape of a merge spherical vibrant tune, and the whisker gestalt, and the latter was proved by restoration (500A) of about 0.1 mg/cm² (drawing 18).

[0131]

Drawing 15 was obtained from the sample of the cathode used in the example 2 which has 0.1 mg/cm²Pt restoration and does not have the second metal [activity / in catalyst]. The electrode porosity which enables reagin diffusion before vacuum evaporatio of the second metal [activity / in catalyst] is proved [drawing 15].

[0132]

Drawing 16 has 0.1 mg/cm²Pt restoration, however obtained it from the sample of example 2 cathode accompanied by 5A band vacuum evaporatio (0.001 mg/cm²) by EB-PVD. The measurable increase with small however visual field lightness was clear at drawing 16 as compared with the drawing 15 contrast. Although lightness increase was uniform through drawing, this suggests the platinum band vapor-deposited by homogeneity. In spite of vacuum evaporatio, the electrode was still porosity and patency to reagin

diffusion.

[0133]

Drawing 17 has 0.1 mg/cm² Pt restoration, however obtained it from the sample of example 2 cathode accompanied by 50A band vacuum evaporation (0.01 mg/cm²) by EB-PVD. The further increase of visual field lightness was observed in comparison with drawing 16. Generally the globular form platinum vibrant tune existed by about 50 nm by the diameter width of face of about 30 - about 70 nm. In spite of vacuum evaporation, the electrode was still porosity and patency to reagent diffusion.

[0134]

Drawing 18 is the same as that of the case of an example 2, however was obtained from the sample of an electrode without Pt restoration before vacuum evaporation. The electrode equipped 500A Pt band by EB-PVD in that case. Furthermore the spherical platinum vibrant tune existed and, generally about 30 nm - about 70 nm had the diameter width of face of 50 nm especially in about 25 nm - about 100 nm, and a pan. However, the rod configuration structure also existed further. The diameter width of face of these rods was about 40 nm at about 20 nm - about 60 nm, and a general target. In spite of vacuum evaporation, the electrode was still porosity and patency to reagent diffusion.

[0135]

Data summarization The data from examples 1-5 are summarized below. : [0136]

[Table 1]

実施例番号	帯域厚さ (A)	圧力 (psig)	対照MEAに比較して0.6Vでの電流増加%
1	50	0	46
1	50	15	33
2	50	0	92
2	5	0	113
2	5	15	95
3	50	0	28
3	50	15	13

[0137]

Examples 1-5 show the first embodiment of this invention rather than the second embodiment. In these examples, the electrode which has a metal [activity / in catalyst] separate from a vacuum evaporation band is used. Further, examples 6 and 7 are not accompanied by use of 2 metal bands, although the first embodiment of this invention is explained.

[0138]

A catalyst addition electrode available from W.L.Gore & Assoc. under the name of example 6 PRIMEA5510 (carbon supported on platinum.) 0.4 Restoration was used for mgPt/cm². Including the carbon support Pt, an ionomer, and a solvent, it is arranged on a substrate base material and an electrode is Pt/Ru serially. The vacuum evaporation by EB-PVD was given. Restoration of 2 metal bands was 0.3 mgPtRu/cm² (about 50% atomic ratio of Pt and Ru), and vacuum evaporation band thickness was 1,500A. Each of the continuous evaporation layer of platinum and a ruthenium was about 250A (grade restoration / layer: 0.05 mg metal / cm²), and when it measured with an oscillating crystal microbalance, it was vapor-deposited by 1A/second in rate.

[0139]

XRD analysis of a continuous evaporation vacuum evaporation band is shown in drawing 19. Generally the adaptation analysis with a diffraction pattern database was in agreement with un-alloying [Pt] and existence of Ru phase.

[0140]

3 spots / sample was analyzed and XPS analysis which proves homogeneity was also performed. A wide span survey XPS spectrum is shown in drawing 20, the high-resolution XPS spectrum about; platinum field (Pt4f transition) is shown in drawing 21, and the high-resolution XPS spectrum about; and a ruthenium field (Ru3d transition) is shown in drawing 22. The main constituents of a vacuum evaporation band are Pt and Ru, and few constituents are C, O, and F, and, as for analysis (drawing 20) of a wide span spectrum, the minute amount constituent corroborated that it was Cu. However, analysis (drawing 21 and 22) of a high-resolution XPS spectrum was in agreement with some existence of alloying, even if few [between Pt and Ru]. The binding energy (71.7 eV) measured about Pt transition was intentionally shifted from the forecast of 71.0-71.1 based on reference. Furthermore, the binding energy (280.7 eV) measured about Ru transition was intentionally shifted from the forecast (279.9 - 280.2 eV) based on the reference about Metal Ru. Data were in agreement with existence of the oxide of Ru.

[0141]

Example 7 The vacuum evaporation accompanied by use of IBAD (ion beam auxiliary vacuum evaporation) according to PtRuEB-PVD serially was given to the same catalyst addition electrode as an example 6, and mixing of a hand and an evaporation phase was helped to it. Restoration of an evaporation 2 metal band was 0.1 mgPtRu/cm² (50%a/a), and the total band thickness was 500A. Each thickness of the layer of ten in a band was 50A, and restoration/layer was 0.01 mg metal / cm². Ar⁺ gun was operated by 2 keV, 40W, and 8 mA beam current using Ar⁺ beam. When it measured with an oscillating crystal microbalance, evaporation rates were 1 A / second.

[0142]

The XRD analysis of this continuous evaporation-ized ion beam processing electrode catalyst bed is shown in drawing 23.

[0143]

So, examples 1-7 show the first embodiment of this invention. The future additional embodiments 8-14 show the second embodiment of this invention. In these additional embodiments, vacuum evaporation of 2 metal bands was rather performed with the non-catalyst addition electrode from the catalyst addition electrode substrate. On the other hand in examples 8-11, the physical vapor deposition was used in the examples 12-14 using sputtering.

[0144]

Example 8 The ELAT (trademark) gaseous diffusion medium (non-catalyst addition) came to hand from E-TEK. Thickness was about 1-/2 mm. The ELAT (trademark) gaseous diffusion medium (non-catalyst addition electrode) and the 6 mil flake-ized PTFE sheet were put in into the vacuum areole (diameter 1.5 m, die-length 2 m) exhausted to abbreviation <10⁻⁴ torr using the diffusion pump. As for the inside of a vacuum evaporation process, mounting and a circular conveyor rotated, and it was useful to this guaranteeing catalyst homogeneity.

[0145]

DC magnetron sputtering was used as vacuum deposition. A magnetron unit is the source of diameter the magnetron sputtering of 6 inches filled up with two catalyst target matter (source of supply) :P It consisted of t foil target (thickness 0.127 mm, 99.9% of purity), and Ru foil target (thickness 0.127 mm, 99.9% of purity) (these are available from Alfa or Goodfellow). Drawing 24 shows the experiment equipment used for sputtering activation. Using duplex (multiplex) target sputtering, coincidence was made to evaporate two metals, namely, two targets were carried on the same magnetron unit (spot welding). Measuring was performed in order to attain the atomic ratio of a request of the catalyst metal on a substrate. The relative surface area of a target metal was changed and the presentation of a vacuum evaporation phase was analyzed as the number of Ichinoseki of relative surface area.

[0146]

:50 atom % which prepared three different Pt-Ru catalyst packing in this example using duplex target magnetron sputtering -- the nominal presentation of Pt and Ru -- 0. -- 1, 0.3, and 0.6 mgPtRu/cm² (namely, Pt1 atom / Ru atom). Typical conditions were basic pressure = 8 x 10⁻⁴ torr and an evaporation rate = 1-10A/second. The glass wettability slide was used for all activation. Sputtering of the Pt/Ru catalyst was carried out to the "activity", and 1 side (an activity side is a side usually arranged [as opposed to / in this case / a catalyst bed] during fuel cell attachment) of the (ii) flake-ized PTFE matter, and it was made to vapor-deposit on it. [of (i) ELAT substrate] Duplex rotation of a substrate while vacuum catalyst addition has occurred was useful to guaranteeing coating homogeneity. When an evaporation rate was measured with an oscillating crystal microbalance, it was 6A/second on the average, and magnetron power range was 250-500W, 490 - 570 Vdc bias, and 450 - 900 mAAr⁺ flux. effective band thickness -- 0. -- they were 500,

1,500, and 3,000Å about 1, 0.3, and 0.6 mgPtRu/cm² band restoration, respectively.

[0147]

EDAX analysis The sample which has 0.3 mgPtRu/cm² (1,500Å band thickness), and each glass wettability slide were analyzed, and a presentation and structure of a vacuum evaporation-ized band were decided. a scan (drawing 2525) -- the resolution of a spectrometer -- inside, only Pt and Ru element existed by Pt/Ru=53.73% / 46.27% of ratio, namely, it was shown that the difference about a target ratio was less than 10%.

[0148]

XRD analysis X-ray diffraction (XRD) analysis was performed with the Siemens diffraction meter using the source of CuK α . Drawing 26 shows a XRD spectrum. Because of a comparison, it is the diffraction line (fcc) of Pt (from reference). It compared with having carried out JCPDS 04-0802. The PtRu spatter electrode catalyst bed showed the characteristic diffraction peak of Pt fcc structure. However, the diffraction line of a 2 metal sample was shifted to the low value about the same reflection of Pt in a JCPDE database. The shift in a 2 metal sample is -0.22 degrees as compared with a pure Pt sample. This proof is in agreement with existence of the PtRu alloy in a spatter-ized band. This alloying is reflected as change of the lattice parameter of the fcc lattice at the time of comparing with the lattice parameter of pure Pt. Furthermore, the reflection line explaining tetragonal system RuO₂ (jcpds 21-1172) or Ru (hcp) (JCPDE 6-663) phase was not found out.

[0149]

XPS analysis X-ray-photoelectron-spectroscopy (XPS) measurement was carried out using the Physical Electronics Quantum 2000 scan ESCA spectrometer. 0.3 The mgPtRu/cm (50%a/aPt/Ru nominal rating target ratio) duplex target spatter-ized electrode and the sample of spatter-ized flake-ized PTFE were analyzed. 3 spots / sample was measured and homogeneity was proved. Drawing 27 and 28 show a spatter-ized gaseous diffusion medium and the wide scan spectrum about a PTFE electrode component, respectively. The main constituents about an electrode layer are Pt and Ru, and wide scan XPS analysis corroborated that Zn and Cu of a minute amount existed. Carbon also existed. Although the Pt/Ru atomic ratio about an alloy can be proved by investigating the area of Pt4f and three pRu3 transition, Pt/Ru's is almost equal to Pt4f(area)/Ru3p3(area)=14.17/16.03 concerning the spatter-ized ELAT matter in this case (it equalizes about three sampling spots) (namely, 0.88), and 15.25/14.00 (namely, 1.09) about a spatter-ized PTFE substrate. both -- a ratio is in [permissible] an error from target 1 / 1 ratio. As for analysis of the binding energy (BE) of Pt and Ru transition, Pt and Ru in a spatter-ized layer existed in the state of the metal, and it was shown that there was no proof of the existence of Pt or Ru oxide. Because of the difference (Pt is smaller than Ru) of whenever [electronic negative / between Pt and Ru], the charge transfer between both the atoms in a grid is predicted, therefore Pt-Ru association is polarized. It is predicted that this charge transfer produces BE shift next. The Pt4f7/2 migration about a PtRu spatter-ized phase shows BE=71.7 eV, and, on the other hand, BE(s) about the element Pt found out in reference are 71.1 - 71.2 eV (71.07 eV) (binary), 71.2 eV (13 values), and 71.0 eV. This expresses the chemical shift of 0.5-0.6V. This shift in BE in that case suggests the alloying between Pt in a spatter-ized phase, and Ru. Although the same analysis was carried out about Ru3d5/2 transition (BE=280.1 eV), the shift from a prediction reference value (279.94, 280.2 (seven values), 280.0, and 280.1(binary) eV) was not detected. Refer to the carbon (reference) transition by BE=285.00 eV for both Pt and Ru transition. Drawing 29 and 30 show the XPS spectrum about two samples about a PtRu spatter-ized gaseous diffusion medium electrode (3 spots / sample) concerning Pt field (Pt4f transition) and its dewinding spectrum respectively. Drawing 31 and 32 show the XPS spectrum about Ru field (Ru3d transition) and its dewinding spectrum, respectively.

[0150]

Polarizability ability MEA preparation: The spatter-ized PtRu/ELAT gaseous diffusion medium electrode was first pretreated with 4.5% (w/w) mixture of the proton (950 EW) conductivity polymer in isopropanol. It dried at about 80 degrees C using **** until it applied the solution to the catalyst addition side of a gas diffusion electrode and all the solvents evaporated substantially. Next, the heat and pressure of the pretreatment electrode were carried out to the GORE-SELECT (trademark) proton conductivity film (sink [25 micrometers of thickness, / 950 EW ionomer] in) as an anode half element. The standard GORE electrode (0.3 mgPtcm-2 restoration) was used as a cathode.

[0151]

In order to offer the reference point for the comparison of the MEA engine performance accompanied by use of a 2 metal Pt-Ru electrode catalyst band, MEA containing Pt spatter-ized anode (restoration = 0.1 mgPt/cm²) was also prepared. These anodes were prepared using the same magnetron sputtering unit as a 2

metal duplex target spatter-ized anode, and the same evaporation conditions. By carrying out the heat and pressure of this electrode to the GORE-SELECT (trademark) proton conductivity film (25 micrometers, 950 EW) by using this electrode as an anode half cell, MEA (these carried out ionomer pretreatment) using these reference anodes was also prepared. The standard contrast electrode (0.1 mgPt/cm² restoration; available under the name of W.L.Gore & Associates to PURIMERA 5510) was used as a cathode.

[0152]

MEA assay: MEA which has the electrode activity area of 25 cm² was put on the reference fuel cell technical fuel cell fixture, using ELAT as a diffuser by the side of a cathode (contrast). Next, the fixture was held and lowered to about 200 lb in / bolt torque using the standard gasket matter, then, Scribner and Assoc. electronic restoration was used for conditioning and assay, and it connected with the GLOBETECH fuel cell trial plant. hydrogen / air-properties-izing -- first -- 60-degree-C cell temperature -- performing -- an atmospheric pressure -- a spraying bottle -- respectively -- 60 degrees C / 60 degrees C -- an anode -- and cathode saturation was carried out. next, 80-degree-C cell temperature -- property-izing -- performing -- respectively -- 90 degrees C / 75 degrees C -- respectively -- an anode and a cathode -- being related -- cell back ** of 30/30 psig -- an anode -- and cathode saturation was carried out. In both cases, the flow rate of 1.2/3.5 of the stoichiometry bases was used. It is after the proper conditioning of MEA, and on flow, and polarizability ability was obtained by the steady state one day after at least. 0.6 between V, about 0.4 V, and OCV -- cell potential -- a circulation ** cell -- the conditioning of MEA was finished by things. 50 The polarization curve was obtained by changing the cell potential in mV phase and recording the steady state current density (reagin flow rate proportional to the total cell amperage) in a restoration base style. Two kinds of CO/H₂ mixture: Reformate property-ization was performed by the elevated temperature/***** using 5 ppm and 50 ppmCO. The trial strategy included property-ization of MEA in H₂-/air supply at the time of steady state output achievement first. Next, 5 ppmCO fuel was poured in and a night (at least 10 hours) and MEA were stabilized in 0.6 V using this anode supply. Next, the polarization curve was obtained after the steady state saturation about the anode by toxicity-ized supply was attained. Then, 50 ppmCO/H₂ fuel was poured in and overnight stability of the MEA was again carried out by 0.6 V. The steady state polarization curve was obtained after the period.

[0153]

drawing 33 and 34 are pure respectively -- the polarizability ability (cell potential and power-flux-density object current density) about Pt spatter-ized anode in H₂, and H₂ / CO anode supply is shown. drawing 35 and 36 are pure respectively -- the corresponding evaluation about MEA which has a PtRu spatter-ized anode about H₂, and H₂ / CO anode supply is shown. Table 1 summarizes the engine performance expressed as current density in 0.6 V in H₂ and H₂-/CO mixture (the CO concentration 5 and 50 ppm). The result showed that about 20% of improvement of current density/output was produced, when it compared with a spatter-ized Pt (single metal) electrode also unexpectedly on the occasion of activation of the supply PtRu 2 metal spatter-ized anode in the inside of pure H₂ anode. 5 Under existence of ppmCO/H₂ anode supply, the 2 metal spatter-ized anode produced 84% of output improvement in 0.6 V, and the improvement was about 82% on 50 ppm level (refer to Table (all are compared with a spatter-ized Pt (contrast) electrode) 1).

[0154]

In order that poisoning-proof nature of an anode may be property-ized further, taking the engine performance in clean reagin supply into consideration (only in case of H₂), a poisoning-proof nature related lambda parameter (lambda) (defined by refer to the fixed electrical potential difference (for example, 0.6 V) as $\lambda = (i_{H_2} - i_{CO/H_2}) / i_{H_2}$) can be used. With this equation, the electrode (namely, $i_{H_2} \gg i_{CO/H_2}$) which has poisoning-proof nature 100% produces $\lambda > 0$. Next, the electrode (namely, $i_{CO/H_2} \gg i_{H_2}$) "shutdown" Carried out by on the whole being toxicity-ized in toxicity-ized supply produces $\lambda \ll 1$. The electrode catalyst which shows poisoning-proof nature amelioration produces Smallness lambda. Table 1 shows the result related with this lambda parameter. Although Pt spatter-ized anode receives 67% nominal cost of the engine performance on 5 ppmCO level and, as for data, they receive a fall 88% on the 50 ppm level CO in relation to the engine performance of the 2 metal anodes in pure hydrogen, it is proved that reduction of the pure hydrogen supply and PtRu spatter-ized anode is carried out 82% (few 6%) by 50 ppmCO only 49% by 5 ppmCO as compared with this.

[0155]

Below is further mentioned in a poisoning-proof nature lambda parameter. the case where MEA of this invention receives CO / hydrogen supply -- following: the case where hydrogen supply accompanied by 5 ppmCO is performed -- 0.65 or less than [it] -- further -- desirable -- 0.50 or less than [it] -- further --

desirable -- 0.25 or less than [it]; -- and/or -- When hydrogen supply accompanied by 50 ppmCO is performed, the lambda parameter which was less than [0.60 or it] excellent in ** still more preferably can be offered 0.85 or less than [it].

[0156]

The current density about this invention is also mentioned into this specification. MEA of this invention is at 0.6 V, when CO / hydrogen supply is received. : When hydrogen supply accompanied by 5 ppmCO is performed, 350 mA/cm² -- desirable -- 450 mA/cm² -- further -- desirable -- at least --; of 500 mA/cm² -- and/or -- When hydrogen supply accompanied by 50 ppmCO is performed 150 mA/cm² -- desirable -- 175 mA/cm² -- the current density of 200 mA/cm²** can be offered still more preferably.

[0157]

Example 9 Electrode component preparation It put in into the vacuum areole (diameter 1.5 m, die-length 2 m) which exhausted the electrode component including an ELAT gaseous diffusion medium and a 6 mil flake-ized PTFE sheet to abbreviation <10⁻⁴ torr using the diffusion pump. 6"x 6" gaseous-diffusion medium substrate was put on the four-point electrode-holder circular conveyor. It was useful to mounting and a circular conveyor rotating respectively, therefore guaranteeing homogeneity coating. DC magnetron sputtering was used. The 2 metal-electrode catalyst band containing Pt and tin (Sn) was prepared using duplex target sputtering.

[0158]

The unit consisted of the diameter 6" magnetron made to fill up with two catalyst matter targets. A label-detail is shown below :P t foil (50 mm x 50 mm, thickness 0.127 mm, 99.9% (Alfa) of purity), and Sn foil (thickness 0.1 mm, a PURATORO nick, 99.998% of purity).

[0159]

The measuring experiment was useful to establishing the relative amount of the target matter used in order to offer a desired presentation. The presentation of the after that of a vacuum evaporatio no band was analyzed for the measuring purpose. Although this measuring process was required since it had different sputtering yield which is the property of a proper in the element with which sputtering of each metal is carried out, a target field surface area ratio is not necessarily correlated an evaporation phase composition ratio and directly.

[0160]

: which prepared three different PtSn catalyst constituents which have a different Pt/Sn atomic ratio using duplex target magnetron sputtering -- restoration of about 0.3 mgPtSn/cm² generated Pt layer which has 40, 20, and 15%Sn. Typical conditions were basic pressure =8 x 10⁻⁴ torr and an evaporation rate =1-10A/second. The glass wettability slide was used for all activation. Pt and Sn were spatter-ized, sputtering was carried out to the activity [of an ELAT electrode], and 1 side (an activity side is a side usually arranged [as opposed to / in this case / a catalyst bed] during fuel cell attachment) of the flake-ized PTFE matter, and it was made to vapor-deposit on it. Duplex rotation of a substrate while vacuum catalyst addition has occurred was useful to guaranteeing coating homogeneity. Next, when it measured with an oscillating crystal microbalance, the evaporation rate of 6A/second covered the electrode catalyst bed on the average, and it considered as specific target restoration. Magnetron power range was 250-500W, 490 - 570 Vdc bias, and 450 - 900 mA Ar⁺ flux.

[0161]

Formation of an electrode component property EDAX analysis The PtSn vacuum evaporatio no band was prepared by duplex target sputtering, it analyzed, and a presentation and structure of a vacuum evaporatio no object were determined. Drawing 37 , and 38 and 39 show the energy dispersion nature X-ray (EDAX) spectrum of the 0.3 mg restoration PtSn vacuum evaporatio no about Sn:40%, 20%, and 15%Sn (atomic %) of the amount of requests, respectively. As for the scan, only these two components (Pt and Sn) existed (within the sensibility of a spectrometer), and the element existed to 40, 20, and 15%Sn target-ized atomic ratio by Pt/Sn=62% / 38%, 78% / 22% and 84% / 16% of approximation ratio.

[0162]

XRD analysis Drawing 40 , and 41 and 42 show the X-ray diffraction (XRD) special feature over 40, 20, and 15%Sn target-ized atomic ratio electrode, respectively. In all cases, analysis of a differential-gear RAKUTO gram showed that the shift from a Ptfcc (pure) diffraction line was observed for a phase change. These change is in agreement with existence of an alloy phase.

[0163]

The adaptation analysis with a diffraction pattern database was also in agreement with existence of a multi-alloy phase. For example, although the constituent had the diffraction peak 40%, this can show existence of

PtSn and a PtSn three phase circuit. For example, 20%, the system showed existence of the winding diffraction band of SnPt₃, Sn, and PtSn. 15%Sn system showed the diffraction pattern which suggests existence of SnPt₃ and Sn phase.

[0164]

Example 10 Electrode component preparation It put in into the vacuum areole (diameter 1.5 m, die-length 2 m) which exhausted the electrode component including an ELAT gaseous diffusion medium and a 6 mil flake-ized PTFE sheet to abbreviation $<10^{-4}$ torr using the diffusion pump. 6"x 6" gaseous-diffusion medium substrate was put on the four-point electrode-holder circular conveyor. Mounting and a circular conveyor rotated respectively. DC magnetron sputtering was used. The 2 metal PtCr band was vapor-deposited using duplex target sputtering.

[0165]

The sputtering unit consisted of the diameter 6" magnetron made to fill up with two catalyst matter targets. A label-detail is shown below :P t foil (50 mm x 50 mm, thickness 0.127 mm, 99.95% (Alfa) of purity), and Cr sputtering target (50.8 mm x 31.8 mm, 99.98% of purity).

[0166]

The electrode which has 25 atom %Cr by nominal restoration of about 0.3 mgPtCr/cm² was prepared. Typical conditions were basic pressure = 8×10^{-4} torr and an evaporation rate = 1-10A/second. The glass wettability slide was used for all activation. Pt and Cr were spatter-ized and it was made to vapor-deposit to the activity [of an ELAT substrate], and 1 side of flake-ized PTFE. Duplex rotation of a substrate was used. When it measured with an oscillating crystal microbalance, the evaporation rate of 6A/second covered the electrode catalyst band on the average, and it considered as specific target restoration. Magnetron power range was 250-500W, 490 - 570 Vdc bias, and 450 - 900 mA_{Ar}+ flux.

[0167]

Formation of an electrode component property EDAX analysis The PtCr electrode catalyst prepared by duplex target sputtering was analyzed, and a presentation and structure of a vacuum evaporation object were determined. Drawing 43 shows the EDAX spectrum of 0.3 mg restoration PtCr vacuum evaporation of a request of 25(target-izing) %Cr (atomic %). As for the scan, these two components (Pt and Cr) mainly existed (within the sensibility of a spectrometer), and it was shown that the element exists at Pt/Cr=74% / 26%.

[0168]

XRD analysis Drawing 44 shows the XRD spectrum of a spatter-ized sample. In addition to non-alloying Pt phase, the adaptation analysis with a diffraction pattern database was in agreement with existence of a Pt₃Cr phase.

[0169]

Example 11 Electrode component preparation It put in into the vacuum areole (diameter 1.5 m, die-length 2 m) which exhausted an electrode component like an ELAT gaseous diffusion medium and a 6 mil flake-ized PTFE sheet to abbreviation $<10^{-4}$ torr using the diffusion pump. 6"x 6" gaseous-diffusion medium substrate was put on the four-point electrode-holder circular conveyor. Mounting and a circular conveyor rotated respectively. DC magnetron sputtering was used. In this example, the 2 metal PtMo vacuum evaporation band was prepared using duplex target sputtering.

[0170]

This unit consisted of the diameter 6" magnetron made to fill up with two catalyst matter targets. A label-detail is shown below :P t foil (50 mm x 50 mm, thickness 0.127 mm, 99.9% (Alfa) of purity), and Mo foil (150 mm x 300 mm, thickness 0.1 mm, 99.95% of purity). The modification ** cell measuring experiment was performed for the target matter of a relative amount.

[0171]

The electrode which has 25 atom %Mo by nominal restoration of about 0.3 mgPtMo/cm² was prepared. Typical conditions were basic pressure = 8×10^{-4} torr and an evaporation rate = 1-10A/second. The glass wettability slide was used for all activation. Next, Pt and Mo were spatter-ized the activity side of an ELAT substrate, and on the 1 the flake-ized PTFE matter side. While vacuum catalyst-ization had broken out, duplex rotation of a substrate was used. Next, when it measured with an oscillating crystal microbalance, the evaporation rate of 6A/second covered the electrode catalyst band on the average, and it considered as specific target restoration. Magnetron power range was 250-500W, 490 - 570 Vdc bias, and 450 - 900 mA_{Ar}+ flux.

[0172]

Formation of an electrode component property EDAX analysis The PtMo electrode catalyst prepared by

duplex target sputtering was analyzed, and a presentation and structure were determined. Drawing 45 shows the EDAX spectrum of 0.3 mg restoration PtMo vacuum evaporation of desired 25 (target-izing)%Mo (atomic %). A scan is a main element with which these two components (Pt and Mo) exist within the sensibility of a spectrometer, and it was shown that the element exists at Pt/Mo=74% / 26%.

[0173]

XRD analysis Drawing 46 shows the XRD spectrum of a spatter-ized sample. In addition to non-alloying Pt phase, the adaptation analysis with a diffraction pattern database was in agreement with existence of a Pt₃Mo phase.

[0174]

Examples 12-14 show the 2 metal system which vapor-deposited the band using EB-PVD serially. Before explaining a specific example, the general approach is explained first.

[0175]

The general approach It put in into the vacuum areole (diameter 1.5 m, die-length 2 m) which exhausted an electrode component like an ELAT gaseous diffusion medium and a 6 mil flake-ized PTFE sheet to abbreviation <10⁻⁴ torr using the diffusion pump. 6"x 6" gaseous-diffusion medium substrate was put on the four-point electrode-holder circular conveyor. It was useful to mounting and a circular conveyor rotating respectively, therefore guaranteeing the substantial homogeneity under coating. The electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) was used for the catalyst as a means of an evaporation ** cell sake.

[0176]

The evaporator consisted of two 2"x 2" crucibles which threw in Pt or Ru coin (99.95% of purity) respectively. The metal source of supply to each crucible was remelted first, then the source of a single electron beam was used, and one source of supply was evaporated at a stretch. The switch mechanism enabled installation of the selection crucible (Pt or Ru) under an electron beam, therefore enabled evaporation of a different metal using a certain source of a single electron beam. This selection crucible that supplied the source of a selection metal was remelted next, and was evaporated. The mutual switch of each crucible which used the same electron beam was used for the degree, and two different catalyst metals were evaporated continuously. Typical coating conditions were basic pressure =5 x 10⁻⁵ torr and an evaporation rate =1-0.1A/second. The 2 metal-electrode catalyst of a PtRu mold was prepared using serial EB-PVD of two metal evaporation sources (Pt and Ru). The measuring experiment was performed so that the request ratio of the element in a vacuum evaporation band might be attained.

[0177]

The electrode which has target-ized 50 atom %PtRu (namely, Pt1 atom / Ru atom), and has nominal restoration of 0.3 and 0.1 mgPtRu/cm² was serially prepared using EB-PVD. During a different experiment, each thickness was changed, by some activation, ion beam auxiliary vacuum evaporation (IBAD) technique was also performed, and the further mixing between layers was guided. Typical conditions were basic pressure =8 x 10⁻⁴ torr and an evaporation rate =1-10A/second about all activation. The glass wettability slide was used for all activation. Pt and Ru metal were evaporated and it vapor-deposited the "activity" side, and on the 1 the flake-ized PTFE matter side. [of an ELAT substrate] Duplex rotation of a substrate while vacuum catalyst-ization has broken out was useful to guaranteeing the homogeneity of coating.

[0178]

Example 12 It is PtRu serially to an ELAT gaseous diffusion medium and flake-ized PTFE electrode component. EB-PVD was given. The request last restoration of an electrode is 0.3 mgPtRu/cm², therefore formed the total 1500A (about 750A of the total Pt equivalence effective thickness, about 750A of the total Ru equivalence effective thickness) electrode effective thickness. this embodiment of this invention -- 250A of each (etc. -- restoration / layer 0.05 mg metal / cm²) -- serially, the evaporation layer was made to vapor-deposit (Pt-Ru-Pt-Ru etc.), and it formed the electrode catalyst bed. When it measured with an oscillating crystal microbalance, each class was vapor-deposited by 1A/second in rate.

[0179]

Formation of an electrode component property XRD analysis Drawing 47 shows the XRD spectrum of a continuous evaporation sample. The adaptation analysis with a diffraction pattern database was in agreement with un-alloying [Pt] and existence of Ru phase.

[0180]

XPS analysis 0.3 mgPtRu/cm (50%a/aPt/Ru nominal rating target ratio) -- the sample of an ELAT gaseous diffusion medium catalyst-ized electrode was analyzed using XPS serially (250A/(layer)). Like the above, 3 spots / sample was measured and the homogeneity of coating and a presentation were proved. Drawing 48

shows the XPS wide scan spectrum about 250A continuation evaporation electrode. The main constituents of an electrode catalyst bed are Pt and Ru, and the wide scan corroborated that little N and F existed. Carbon also exists and it may also be mentioned that the gaseous diffusion medium base material contained carbon. Although the surface Pt/Ru atomic ratio on an evaporation electrode catalyst bed could be measured by investigating the ratio of the area of Pt4f and three pRu3 transition, Pt/Ru was almost equal to Pt4f (area)/Ru3p3(area) = 40.23 / 0.893 (namely, 45) in this case (it equalizes about three sampling spots). The evaporation layer (about 250A/(layer)) suggested fully not having been mixed between layers serially, taking that it sets and XPS of a **** forecast is [of this ratio about 50% a/a layer (a ratio is about 1) of complete mixing] surface susceptibility technique into consideration. a XPS measurement ratio -- Pt/Ru=45/1 reflect the surface presentation of the last evaporation layer (namely, Pt) in that case. Therefore, this Pt layer is not enough mixed with Ru evaporation layer just below.

[0181]

Analysis of the binding energy (BE) location of Pt and Ru element was performed using the high-resolution scan. The Pt4f7/2 migration about a PtRu continuation EB-PVD phase shows BE=71.7 eV, and on the other hand, BE about the element Pt found out in reference is 71.0 - 71.1 eV, therefore expresses the chemical shift of about 0.6 V. The shift of Pt binding energy is in agreement with the alloying between Pt and Ru element.

[0182]

XRD (bulk) and XPS (surface susceptibility) data were in agreement with the electrode catalyst bed containing bulk un-alloying [Pt] and Ru layer accompanied by a surface Pt/Ru alloy phase.

[0183]

The same analysis carried out about Ru3d5/2 transition specified the binding energy of BE=280.8 eV, therefore showed the observable shift from the prediction reference value (279.9 - 280.0 eV) about a metal ruthenium. Although the electronic state of this result of a front face Ru does not correspond with Metal Ru (namely, Ru0), RuO2 shows that it is well alike. Refer to the carbon (reference) transition (C1s) by BE=285.00 eV for both Pt and Ru transition.

[0184]

Drawing 49 shows the XPS spectrum about Pt field (Pt4f transition), and its dewinding spectrum about a continuation vacuum evaporation EB-PVD electrode. Drawing 50 shows the XPS spectrum about Ru field (Ru3d transition).

[0185]

Example 13 About an ELAT gaseous diffusion medium and flake-ized PTFE electrode component, it is PtRu serially. It prepared by EB-PVD. The request last restoration of an electrode is 0.1 mgPtRu/cm² (50% a/a), therefore formed the total 500A (about 250A of the total Pt equivalence effective thickness, about 250A of the total Ru equivalence effective thickness) electrode effective thickness. An evaporation layer "thin" serially (Pt-Ru-Pt-Ru etc.) in this embodiment of this invention (a total of ten layers.) 0.01 Each 50A metals of five layers in restoration/layer, such as mg metal / cm², were made to vapor-deposit, and the electrode catalyst bed was formed. When it measured with an oscillating crystal microbalance, each class was vapor-deposited by 1A/second in rate. Although this strategy requires time amount, it enables vacuum evaporation of a thin catalyst bed, therefore it produces a more homogeneous electrode catalyst bed, and is convenient to mixing of a subsequent evaporation interphase.

[0186]

Formation of an electrode component property XRD analysis Drawing 51 shows the XRD spectrum of a continuous evaporation sample (50A/(with a layer)). Spectrum inspection shows structure more complicated than what is obtained by the physical vapor deposition (example 12) of 250A metal layer. It turns out that the phase relevant to un-alloying [Ru] is not so remarkable in this case, and Ptfcc (method centering of features) diffraction seems to have shifted, therefore alloying is suggested. Furthermore, the shoulder diffraction corresponding to Pt (un-alloying) phase is also seen. XRD analysis (bulk property-ized method) is in agreement with existence of the alloying PtRu phase accompanying un-alloying [Pt] and Ru phase in that case.

[0187]

XPS analysis 0.1 mgPtRu/cm (50%a/aPt/Ru nominal rating target ratio) -- the sample of a PtRuEB-PVD (50A/(layer)) ELAT gaseous diffusion medium catalyst-ized electrode was serially analyzed using XPS. 2 spots / sample was analyzed. The survey scan was performed and the surface presentation of vacuum evaporation was determined. Drawing 52 shows the survey scan about 50A continuation evaporation electrode. The main constituents of an electrode catalyst bed are Pt and Ru, and the XPS (ESCA) scan

corroborated that N, O, and F also existed. It became clear that carbon also existed. Although the surface Pt-Ru atomic ratio on an evaporation electrode catalyst bed can be measured like the above by investigating the ratio of the area of Pt4f and three pRu3 transition, $\text{Pt/Ru is Pt4f(area)/Ru3p3(area)} = 29.6 \times 1.8 / 2.7 \times 0.3, 11.0 \times 1.8$ [i.e.,], in this case (it equalizes about two sampling spots). The magnitude of this ratio shows an effective thing by evaporation forming the more homogeneous electrode of a film and enabling mixing between layers serially, more, in comparison with what is relatively obtained by the physical vapor deposition of thick 250Å phase (measurement Pt/Ru ratio about 45; example 12). Analysis of the binding energy (BE) location of Pt and Ru element was performed using the high-resolution scan. The piece of the spatter-defecation Pt was also analyzed and the reference spectrum about Pt was offered. Drawing 53 showed the XPS spectrum about Pt field (Pt4f transition), and its dewinding spectrum about this continuation vacuum evaporation EB-PVD electrode. Drawing 54 shows the spectrum about Ru field (Ru3d transition) about the same system.

[0188]

The Pt4f7/2 migration about this continuation EB-PVD electrode catalyst structure showed association of $\text{BE} = 70.0 \pm 0.1$ eV (value acquired as an average of two measured value with reference to C (1s) binding energy of 285.0 eV). BE about a spatter-ized Pt foil (quality of contrast) was 71.0 ± 0.0 eV (see the spectrometer Fermi level). This observed shift in binding energy is in agreement with PtRu alloying.

[0189]

About Ru3d5/2 migration, the same analysis was carried out and this specified the binding energy of $\text{BE} = 281.0 \pm 0.1$ eV. This result was in agreement with existence of RuO₂.

[0190]

Polarizability ability MEA preparation The PtRu/cm²EB-PVD catalyst-ized ELAT gaseous diffusion medium electrode of 0.1 mg was first pretreated with 4.5% (w/w) solution of the deflection myon (950 EW) proton conductivity polymer in isopropanol. It dried at about 80 degrees C using **** until it applied the solution to the catalyst addition side of a gas diffusion electrode and the solvent evaporated. Next, the heat and pressure of the pretreatment electrode were carried out to the GORE-SELECT (trademark) proton conductivity film (25 micrometers of thickness, 950 EW) as an anode half element. The standard reference electrode (0.3 mgPtcm⁻² restoration) was used as a cathode (available from PRIMEA 5510 and W.L.Gore & Associates).

[0191]

MEA assay: MEA which has the electrode activity area of 25 cm² was put on the reference fuel cell technical fuel cell fixture, using ELAT as a diffuser by the side of a cathode (contrast). Next, the fixture was held and lowered to about 200 lb in / bolt torque using the standard gasket matter, then, Scribner and Assoc. electronic restoration was used for conditioning and assay, and it connected with the GLOBETECH fuel cell trial plant.

[0192]

hydrogen / air-properties-izing -- first -- 60-degree-C cell temperature -- performing -- an atmospheric pressure -- a spraying bottle -- 60 degrees C / 60 degrees C -- an anode -- and cathode saturation was carried out. secondary evaluation conditions -- 80-degree-C cell temperature -- it is -- respectively -- 85/75 degree C -- it is -- respectively -- an anode and a cathode -- being related -- cell back ** of 30/30 psig -- it is -- an anode -- and cathode saturation was carried out. In both cases, the flow rate of 1.2/3.5 of the stoichiometry bases was used. It is after the proper conditioning of MEA, and on flow, and polarizability ability was obtained by the steady state one day after at least. 0.6 between V, about 0.4 V, and OCV -- cell potential -- a circulation ** cell -- the conditioning of MEA was finished by things. 50 The polarization curve was obtained by changing the cell potential in mV phase and recording the steady state current density (reagin flow rate proportional to the total cell amperage) in a restoration base style.

[0193]

Two kinds of CO/H₂ mixture: Reformate property-ization was performed by the elevated temperature/***** using 5 ppm and 50 ppm. The trial strategy included property-ization of MEA in H₂-/air supply at the time of steady state output achievement first. Next, 5 ppmCO fuel was poured in and a night (at least 10 hours) and MEA were stabilized in 0.6 V using this anode supply. Next, the polarization curve was obtained after the steady state saturation about the anode by toxicity-ized supply was attained. Then, 50 ppmCO/H₂ fuel was poured in and overnight stability of the MEA was again carried out by 0.6 V. The steady state polarization curve was obtained after the period. drawing 55 and 56 are pure respectively -- the polarizability ability about H₂ and reformate supply concerning a PtRuEB-PVD catalyst-ized anode serially is shown. Table 2 summarizes the engine performance expressed as current density in 0.6 V in H₂

and H₂-/CO mixture (the CO concentration 5 and 50 ppm). The engine performance of Pt sputter-ized anode (0.1 mg/cm²) is included as reference.

[0194]

Under existence of 5 ppmCO/H₂ anode supply, as for the result, activation of a PtRuEB-PVD anode produced 81% of output improvement in 0.6 V, and the improvement was about 152% on 50 ppm level (all are compared with a sputter-ized Pt (contrast) electrode). When it uses by H₂ supply, these 2 metal anodes show the engine performance which is not not much desirable about some as compared with a pure Pt system.

[0195]

In order that poisoning-proof nature of an anode may be property-ized further, taking the engine performance in clean reagent supply into consideration (only in case of H₂), a poisoning-proof nature related lambda parameter is calculated from the aforementioned data, and a result is shown in Table 2.

[0196]

Data show that a PtRuEB-PVD anode reduces only 21% about the engine performance in the inside of pure hydrogen only 59% by 50 ppmCO by 5 ppmCO. This reduction is quite smaller than what was measured by being related sputter-ized 2 metal-electrode catalyst 2 (it is related with 5 and 50 ppmCO, and they are 49% and 82%, respectively). As reference, Pt sputter-ized anode receives a fall 88% on a fall and 50 ppmCO level 67% with 5 ppmCO level.

[0197]

Example 14 IBAD is used as a way stage for promoting mixing of an evaporation layer for an ELAT gaseous diffusion medium and flake-ized PTFE electrode component, and it is PtRu serially. It prepared by EB-PVD. The request last restoration of an electrode is 0.1 mgPtRu/cm² (50%a/a), therefore formed the total 500A (about 250A of the total Pt equivalence effective thickness, about 250A of the total Ru equivalence effective thickness) electrode effective thickness. At this embodiment of this invention, it is an evaporation layer (a total of ten layers.) serially (Pt-Ru-Pt-Ru etc.). 0.01 Each 50A metals of five layers in restoration/layer, such as mg metal / cm², were made to vapor-deposit, it mixed using Ar⁺ beam, and the electrode catalyst bed was formed. When it measured with an oscillating crystal microbalance, each class was vapor-deposited by 1A/second in rate. Using evaporation serially, this strategy enabled vacuum evaporatio of a thin catalyst bed, and atomic level mixing, therefore produced homogeneity and a uniform (and mixed) electrode catalyst bed more.

[0198]

Formation of an electrode component property XRD analysis Drawing 57 shows the XRD spectrum of a continuous (50A/(with layer)) EB-PVD/IBAD preparation sample. Spectrum inspection shows structure more complicated than what is obtained by PVD (example 12) of 250A metal layer. The spectrum about this system shows resemblance with what is obtained by what is obtained only by evaporation (film) (example 13). The phase relevant to un-alloying [Ru] was not so remarkable, Ptfcc diffraction seemed to have shifted (larger than an example 13), and this was in agreement with alloying. Furthermore, the shoulder diffraction corresponding to Pt (un-alloying) phase is also seen. XRD analysis (bulk property-ized technique) of an electrode catalyst phase was in agreement with existence of the alloying PtRu phase accompanying un-alloying [Pt] and Ru phase in that case.

[0199]

XPS analysis The sample of a PtRuEB-PVD(50A/(layer)) ELAT gaseous diffusion medium catalyst-ized electrode was serially analyzed using XPS 0.1 mgPtRu/cm (50%a/aPt/Ru nominal rating target ratio). 2 spots / sample was analyzed. Drawing 58 shows the survey scan about 50A continuation evaporation electrode. The main constituents of an electrode catalyst bed are Pt and Ru, and the XPS scan corroborated that N, O, and C also existed. Although the surface Pt-Ru atomic ratio on an evaporation electrode catalyst bed can be measured like the above by investigating the ratio of the area of Pt4f and three pRu3 transition, Pt/Ru is the ratio of Pt4f(area)/Ru3p3(area) = 34.7**0.4 / 3.6**0.1, 9.6**0.4 [i.e.,], in this case (it equalizes about two sampling spots). PVD of a "thin" 50A phase (a measurement Pt/Ru ratio is about 11) -- the magnitude of this ratio suggests the thing of a film for which evaporation enables a mixed improvement of a vacuum evaporatio electrode catalyst phase with IBAD serially in comparison with what is obtained more independently.

[0200]

Joint information was offered using the high-resolution scan. The piece of the sputter-defecation Pt was also analyzed and the reference spectrum about Pt was offered. The Pt4f7/2 migration about this continuation EB-PVD electrode catalyst structure showed association of BE=72.0**0.0 eV (value acquired as an average

of two measured value with reference to C (1s) binding energy of 285.0 eV). The measured equivalence BE about a spatter-ized Pt foil (quality of contrast) was 71.0 ± 0.0 eV (see the spectrometer Fermi level). This observed shift in binding energy was in agreement with PtRu alloying.

[0201]

About Ru3d5/2 migration, the same analysis was carried out and this specified the binding energy of $BE = 280.8 \pm 0.0$ eV. This result was in agreement with existence of RuO₂.

[0202]

Drawing 59 shows XP spectrum about Pt field (Pt4f transition), and its deducing spectrum about this continuation vacuum evaporation EB-PVD electrode. Drawing 60 shows the XPS spectrum about Ru field (Ru3d transition) about the same system.

[0203]

Polarizability ability MEA preparation The PtRu/cm²EB-PVD catalyst-ized ELAT gaseous diffusion medium electrode of 0.1 mg was first pretreated by the same technique indicated in the last example. Next, the heat and pressure of the pretreatment electrode were carried out to the GORE-SELECT (trademark) proton conductivity film (25 micrometers of thickness, 950 EW) as an anode half element. The standard reference electrode (0.3 mgPtcm-2 restoration) was used as a cathode.

[0204]

MEA assay: it has the electrode activity area of 25 cm² -- experimental -- MEA was indicated in said example -- experimental -- it examined by the same protocol on the same conditions as having used during the formation of a fuel cell polarization property of MEA. drawing 61 and 62 are pure respectively -- this polarizability ability about H₂ and reformat supply concerning a PtRuEB-PVD catalyst-ized anode serially is shown. Table 3 summarizes the engine performance expressed as current density in 0.6 V in hydrogen and H₂-/CO mixture (the CO concentration 5 and 50 ppm). The engine performance of Pt spatter-ized anode (0.1 mg/cm²) is included as reference.

[0205]

A result shows that about 29% of improvement of current density/output was produced when this PtRuEB-PVD/IBAD catalyst-ized anode in pure hydrogen anode supply compared with a spatter-ized Pt (single metal) electrode, and 7% of improvement was produced in comparison with the PtRu catalyst-ized cell. 5 Under existence of ppmCO/H₂ anode supply, this electrode produced 44% of output improvement in 0.6 V, and the improvement was about 84% on 50 ppm level (all are compared with a spatter-ized Pt (contrast) electrode).

[0206]

The poisoning-proof nature related lambda parameter is also shown in drawing 3.

It is shown that a PtRuEB-PVD/IBAD anode reduces [by 5 ppmCO] data about the output of a metal anode 82% 63% in pure hydrogen by 50 ppmCO. These lambda values are 5, respectively. And when exposed to 50 ppm, it reaches 4% and is smaller than what used the pure spatter-ized Pt anode 2 and was observed 6% (namely, 67% and 88%).

[0207]

Table [0208]

[Table 2]

表 1

MEA 7ノード	温度 (°C)	OCV (V)	H ₂ 供給に おける 0.6Vでの 電流 (COなし) (mA/cm ²)	H ₂ /5ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ* パラメータ (5ppm)	H ₂ /50ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ* パラメータ (50ppm)
Pt (ref.) 7	80	0.945	822	272	0.67	101	0.88
	60	0.920	525	—	—	—	—
PtRu	80	0.940	990	500	0.49	183	0.82
	60	0.900	622	—	—	—	—

[0209]

[Table 3]

表 2

MEA 7ノード	温度 (°C)	OCV (V)	H ₂ 供給に おける 0.6Vでの 電流 (COなし) (mA/cm ²)	H ₂ /5ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ* パラメータ (5ppm)	H ₂ /50ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ* パラメータ (50ppm)
Pt (ref.)	80	0.945	822	272	0.67	101	0.88
	60	0.920	525	—	—	—	—
PtRu	80	0.922	625	492	0.21	255	0.59
	60	0.890	426	—	—	—	—

[0210]

[Table 4]

表 3

MEA 7/-ト	温度 (°C)	OCV (V)	H ₂ 供給に おける 0.6Vでの 電流 (COなし) (mA/cm ²)	H ₂ /5ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ パラメータ (5ppm)	H ₂ /50ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ パラメータ (50ppm)
Pt (ref.)	80	0.945	822	272	0.67	101	0.88
	60	0.920	525	—	—	—	—
PtRu	80	0.940	1060	391	0.63	186	0.82
	60	0.903	680	—	—	—	—

[0211]

The aforementioned description about an embodiment with desirable this invention was shown for explanation. It does not limit this invention to the exact gestalt which was not comprehensive or was indicated, either. So, in view of the aforementioned instruction, all corrections and modification are possible.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]

It is the sectional view of MEA of this invention which includes the ion conductivity film which is inserted into two electronic conduction nature inter-electrode, and generates two interface fields.

[Drawing 2]

It is the sectional view of the half cell of this invention containing the ion conductivity film which contacts an electronic conduction nature electrode and generates a membrane electrode interface field. The band of a metal [activity / in catalyst] also exists.

[Drawing 3]

It is the display of z inclination of a metal [activity / in catalyst / for one embodiment of this invention]. The sectional view of an electrode shows the metal [activity / in catalyst] directly vapor-deposited on the electrode.

[Drawing 4]

The general conception of z inclination phase function by this invention is displayed further.

[Drawing 5]

Current-electrical-potential-difference (I-V) analysis of MEA (example 1) which has z inclination cathode in comparison with the contrast MEA which does not have z inclination cathode is shown.

[Drawing 6]

Another I-V analysis of MEA (example 1) which has z inclination cathode compared to Contrast MEA is shown.

[Drawing 7]

Normalization I-V analysis of MEA (example 1) which has z inclination cathode compared to Contrast MEA is shown.

[Drawing 8]

I-V analysis of both MEA(s) (example 1) which have MEA which has respectively z inclination cathode compared to Contrast MEA, and z inclination anode is shown.

[Drawing 9]

Analysis of MEA (example 2) which has z inclination cathode in two different restoration compared to

Contrast MEA is shown.

[Drawing 10]

I-V analysis of MEA (example 2) which has z inclination cathode compared to Contrast MEA is shown. Compensation potential analysis is also offered.

[Drawing 11]

It is normalization I-V analysis of MEA (example 2) which has z inclination cathode compared to Contrast MEA.

[Drawing 12]

It is I-V analysis of MEA (example 3) which has z inclination cathode compared to Contrast MEA.

[Drawing 13]

It is I-V analysis of MEA (example 3) which has z inclination cathode compared to Contrast MEA.

[Drawing 14]

It is I-V analysis of MEA (example 5) which has z inclination cathode compared to Contrast MEA.

[Drawing 15]

Although it has a catalyst, it is field emission scanning electron microscope (FE-SEM) analysis of the reference electrode matter which does not have a vacuum evaporation-ized z inclination band.

[Drawing 16]

It is FE-SEM analysis of the electrode which has both 5A (0.001 mgPt/cm²) restoration of a catalyst and z inclination band.

[Drawing 17]

It is FE-SEM analysis of the electrode which has both 50A (0.01 mgPt/cm²) restoration of a catalyst and z inclination band.

[Drawing 18]

It is FE-SEM analysis of 500A (0.1 mgPt/cm²) restoration of z inclination band.

[Drawing 19]

In order to prepare a sample, it is XRD analysis of the sample (example 6) of this invention which used EB-PVD serially.

[Drawing 20]

In order to prepare a sample, it is wide scan XPS analysis of the sample (example 6) of this invention which used EB-PVD serially.

[Drawing 21]

In order to prepare a sample, it is high-resolution XPS analysis (platinum field) of the sample (example 6) of this invention which used EB-PVD serially.

[Drawing 22]

In order to prepare a sample, it is high-resolution XPS analysis (ruthenium field) of the sample (example 6) of this invention which used EB-PVD serially.

[Drawing 23]

In order to prepare a sample, it is XRD analysis of the sample (example 7) of this invention using EB-PVD serially accompanied by use of IBAD.

[Drawing 24]

The experiment equipment for multi-target sputtering of this invention (example 8) is explained.

[Drawing 25]

In order to prepare a sample, it is EDAX analysis of the sample (example 8) of this invention which used sputtering.

[Drawing 26]

In order to prepare a sample, it is XRD analysis of the sample (example 8) of this invention which used sputtering.

[Drawing 27]

In order to prepare a sample, it is wide scan XPS analysis of the sample (example 8) of this invention which used sputtering.

[Drawing 28]

In order to prepare a sample, it is wide scan XPS analysis of the sample (example 8) of this invention which used sputtering.

[Drawing 29]

In order to prepare a sample, it is XPS analysis (platinum field) of the sample (example 8) of this invention which used sputtering.

[Drawing 30]

In order to prepare a sample, it is XPS analysis (platinum field) of the sample (example 8) of this invention which used sputtering.

[Drawing 31]

In order to prepare a sample, it is XPS analysis (ruthenium field) of the sample (example 8) of this invention which used sputtering.

[Drawing 32]

In order to prepare a sample, it is XPS analysis (ruthenium field) of the sample (example 8) of this invention which used sputtering.

[Drawing 33]

The polarizability ability about the membrane electrode assembly indicated in the example 8 which includes the vacuum evaporatio no band of the platinum for contrast is shown.

[Drawing 34]

The polarizability ability about the membrane electrode assembly indicated in the example 8 which includes the vacuum evaporatio no band of the platinum for contrast is shown.

[Drawing 35]

The polarizability ability about the membrane electrode assembly (example 8) which has the 2 metal vacuum evaporatio no layer of this invention is shown.

[Drawing 36]

The polarizability ability about the membrane electrode assembly (example 8) which has the 2 metal vacuum evaporatio no layer of this invention is shown.

[Drawing 37]

It is EDAX analysis of the sample (example 9) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 38]

It is EDAX analysis of the sample (example 9) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 39]

It is EDAX analysis of the sample (example 9) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 40]

It is XRD analysis of the sample (example 9) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 41]

It is XRD analysis of the sample (example 9) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 42]

It is XRD analysis of the sample (example 9) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 43]

It is EDAX analysis of the sample (example 10) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 44]

It is XRD analysis of the sample (example 10) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 45]

It is EDAX analysis of the sample (example 11) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 46]

It is XRD analysis of the sample (example 11) of this invention prepared by sputtering.

[Drawing 47]

It is XRD analysis of the sample (example 12) of this invention serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 48]

It is wide scan XPS analysis of the sample (example 12) of this invention serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 49]

It is XPS analysis (platinum field) of the sample (example 12) of this invention serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 50]

It is XPS analysis (ruthenium field) of the sample (example 12) of this invention serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 51]

It is XRD analysis of the sample (example 13) of this invention serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 52]

It is wide scan XPS analysis of the sample (example 13) of this invention serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 53]

It is XPS analysis (platinum field) of the sample (example 13) of this invention serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 54]

It is XPS analysis (ruthenium field) of the sample (example 13) of this invention serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 55]

The polarizability ability about the membrane electrode assembly (example 13) which has the 2 metal vacuum evaporatio layer of this invention is shown.

[Drawing 56]

The polarizability ability about the membrane electrode assembly (example 13) which has the 2 metal vacuum evaporatio layer of this invention is shown.

[Drawing 57]

It is XRD analysis of the sample (example 14) of this invention accompanied by use of IBAD serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 58]

It is wide scan XPS analysis of the sample (example 14) of this invention accompanied by use of IBAD serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 59]

It is XPS analysis (platinum field) of the sample (example 14) of this invention accompanied by use of IBAD serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 60]

It is XPS analysis (ruthenium field) of the sample (example 14) of this invention accompanied by use of IBAD serially prepared by EB-PVD.

[Drawing 61]

The polarizability ability about the membrane electrode assembly (example 14) which has the 2 metal vacuum evaporatio layer of this invention is shown.

[Drawing 62]

The polarizability ability about the membrane electrode assembly (example 14) which has the 2 metal vacuum evaporatio layer of this invention is shown.

[Translation done.]

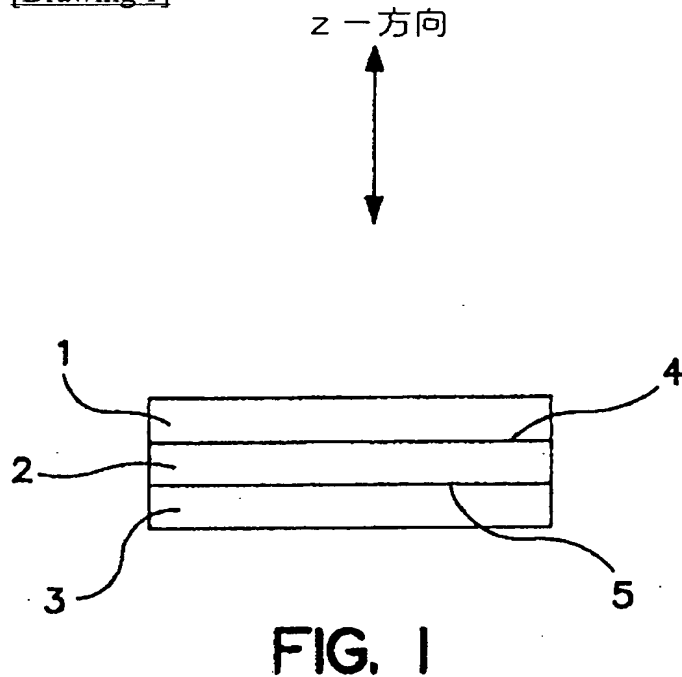
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

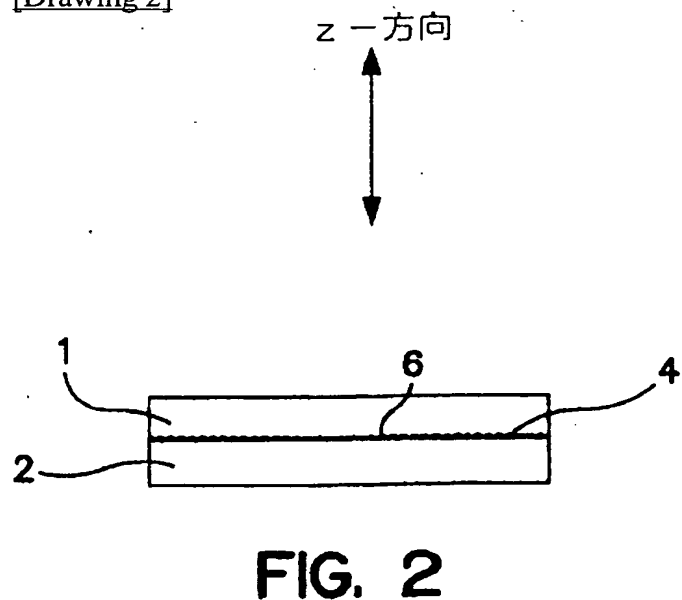
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]

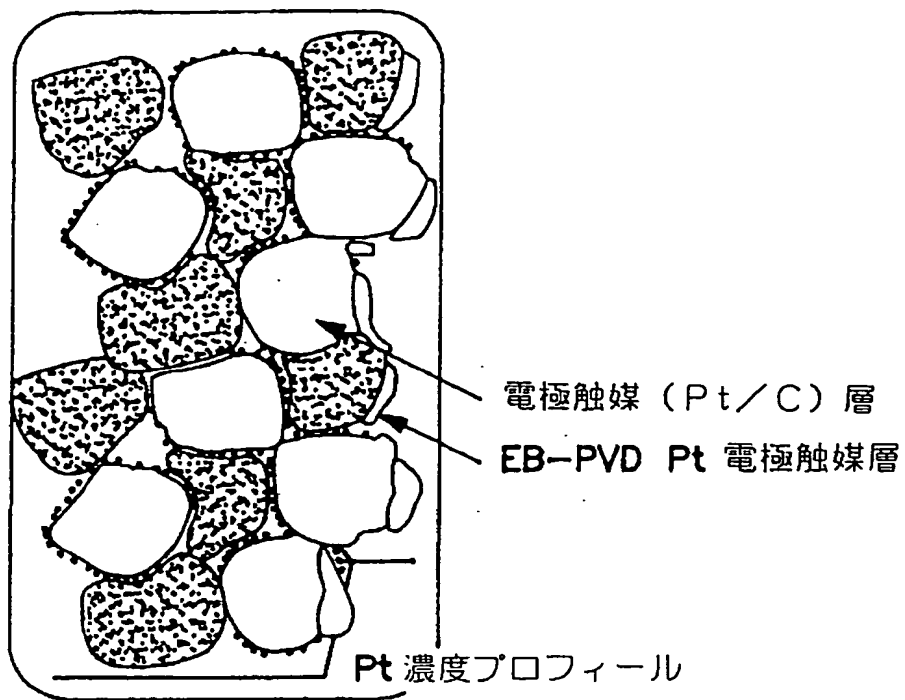


FIG. 3

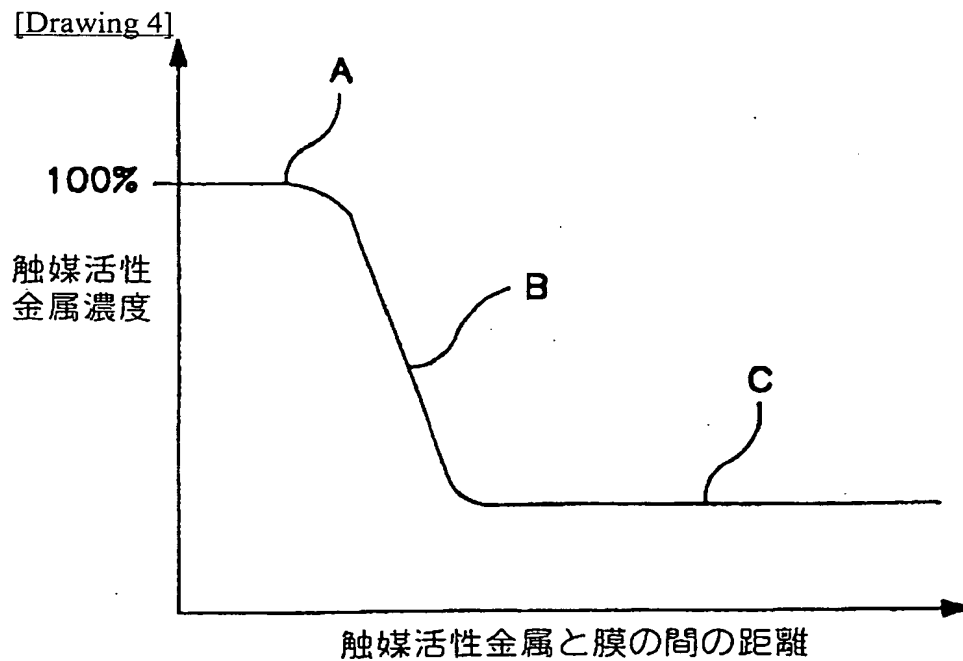


FIG. 4

[Drawing 5]

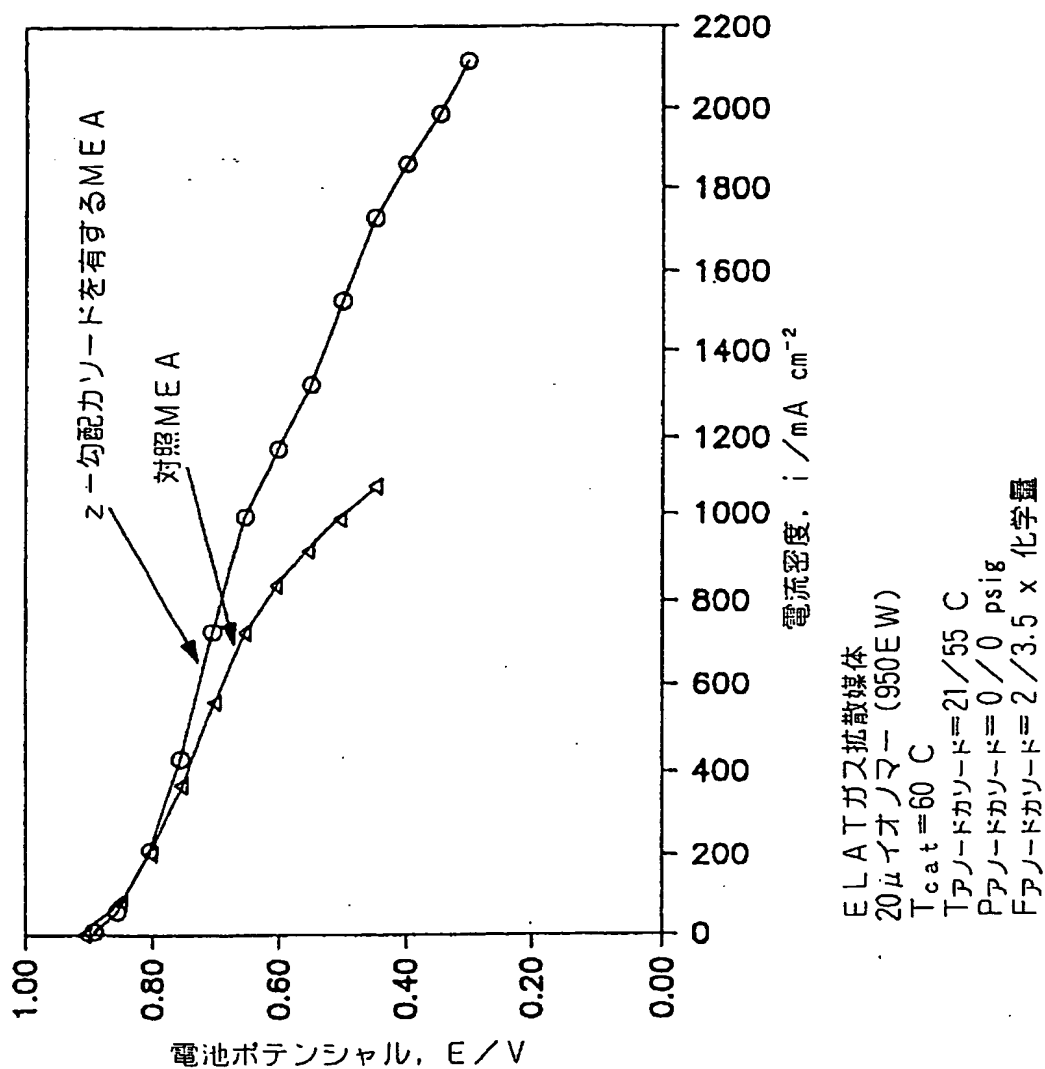
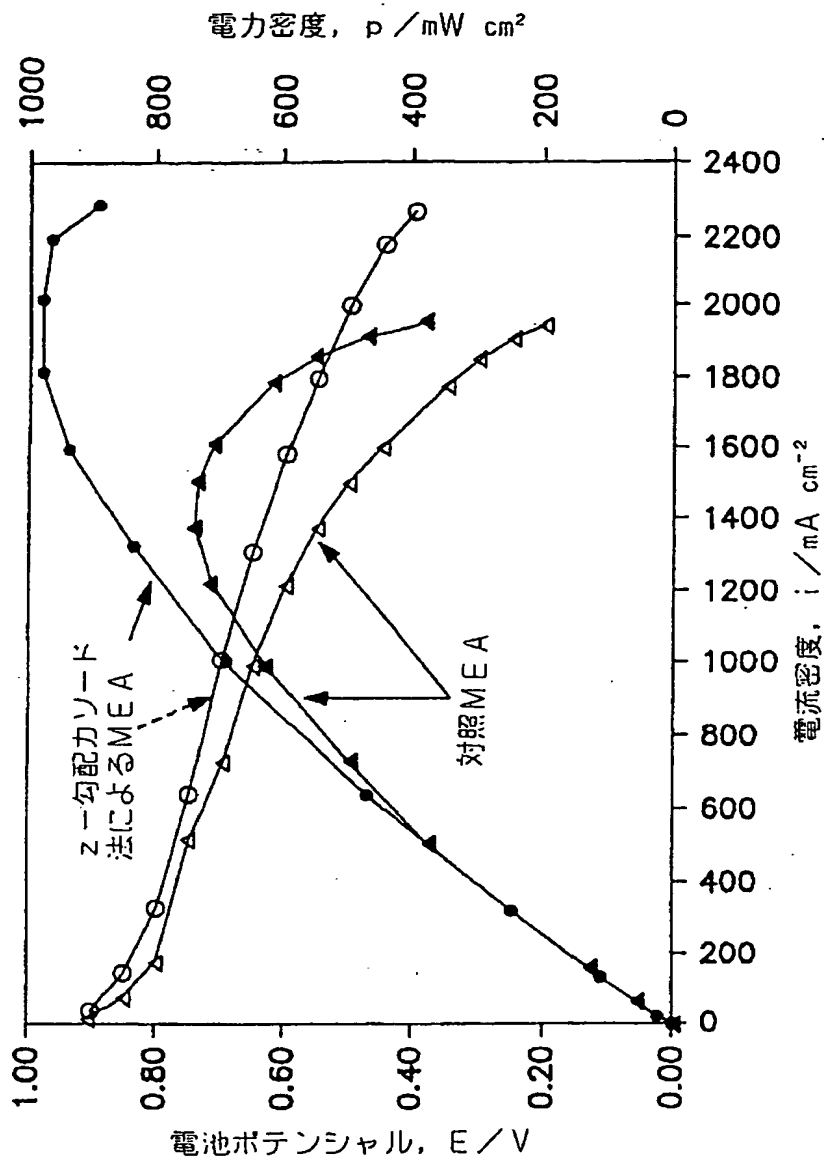


FIG. 5

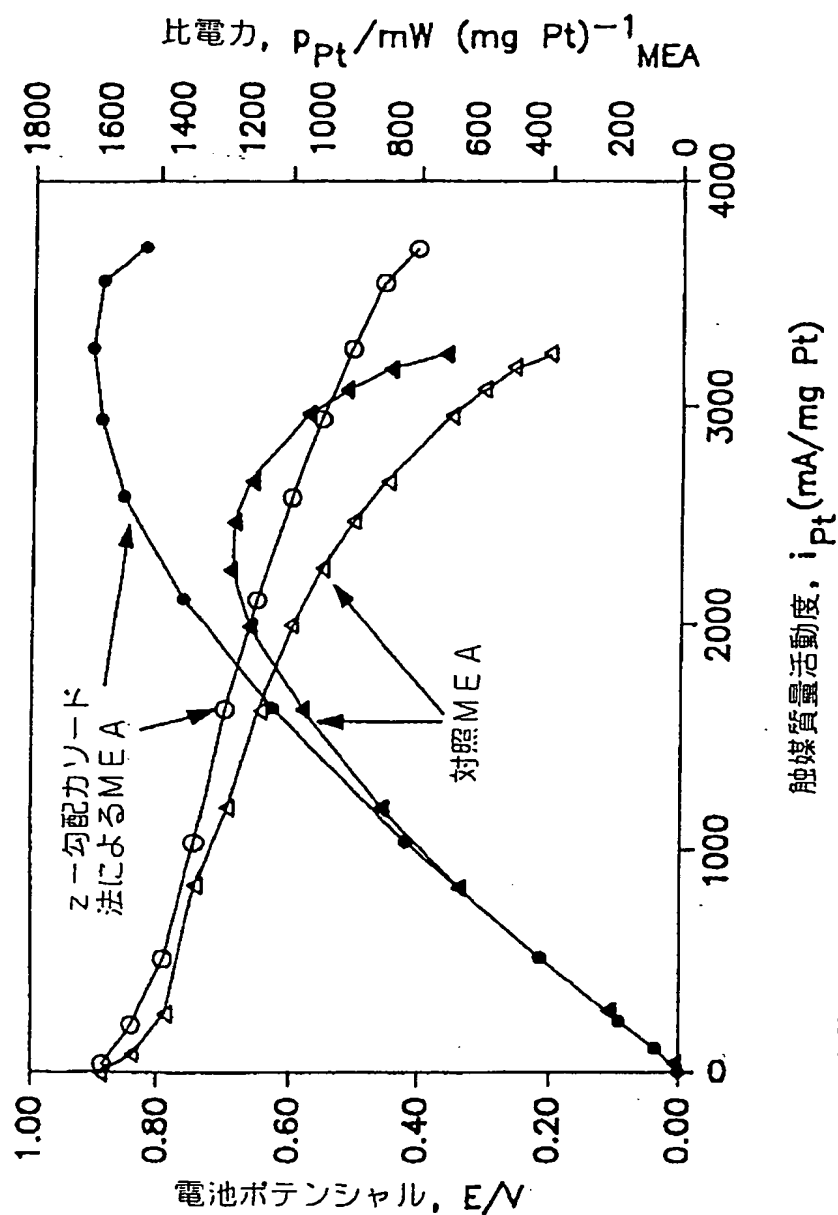
[Drawing 6]



ELATガス拡散媒体
 $20 \mu\text{m}$ イオノマー (950EW)
 $T_{\text{cat}} = 75 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $T_{\text{アノードカソード}} = 32 / 70 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $F_{\text{アノードカソード}} = 2 / 3.5 \times \text{化学量}$
 $P_{\text{アノードカソード}} = 15 / 15 \text{ psig}$

FIG. 6

[Drawing 7]



実験用Gore MEA
 ELATガス拡散媒体
 20 μ イオノマー (950EW)
 $T_{cat}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $T_{アノードカソード}=32/70\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $F_{アノードカソード}=2/3.5 \times$ 化学量
 $P_{アノードカソード}=15/15\text{ } \text{psig}$

FIG. 7

[Drawing 8]

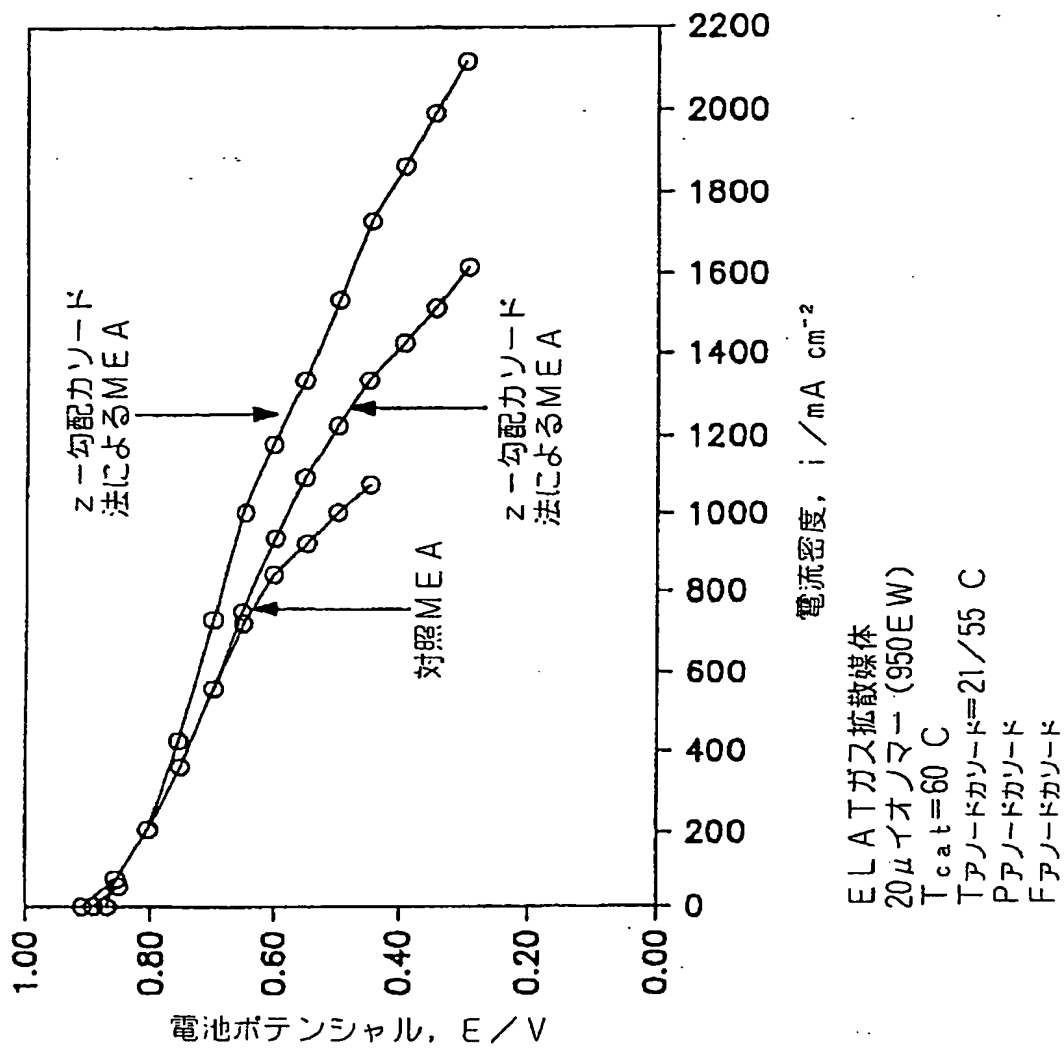


FIG. 8

[Drawing 9]

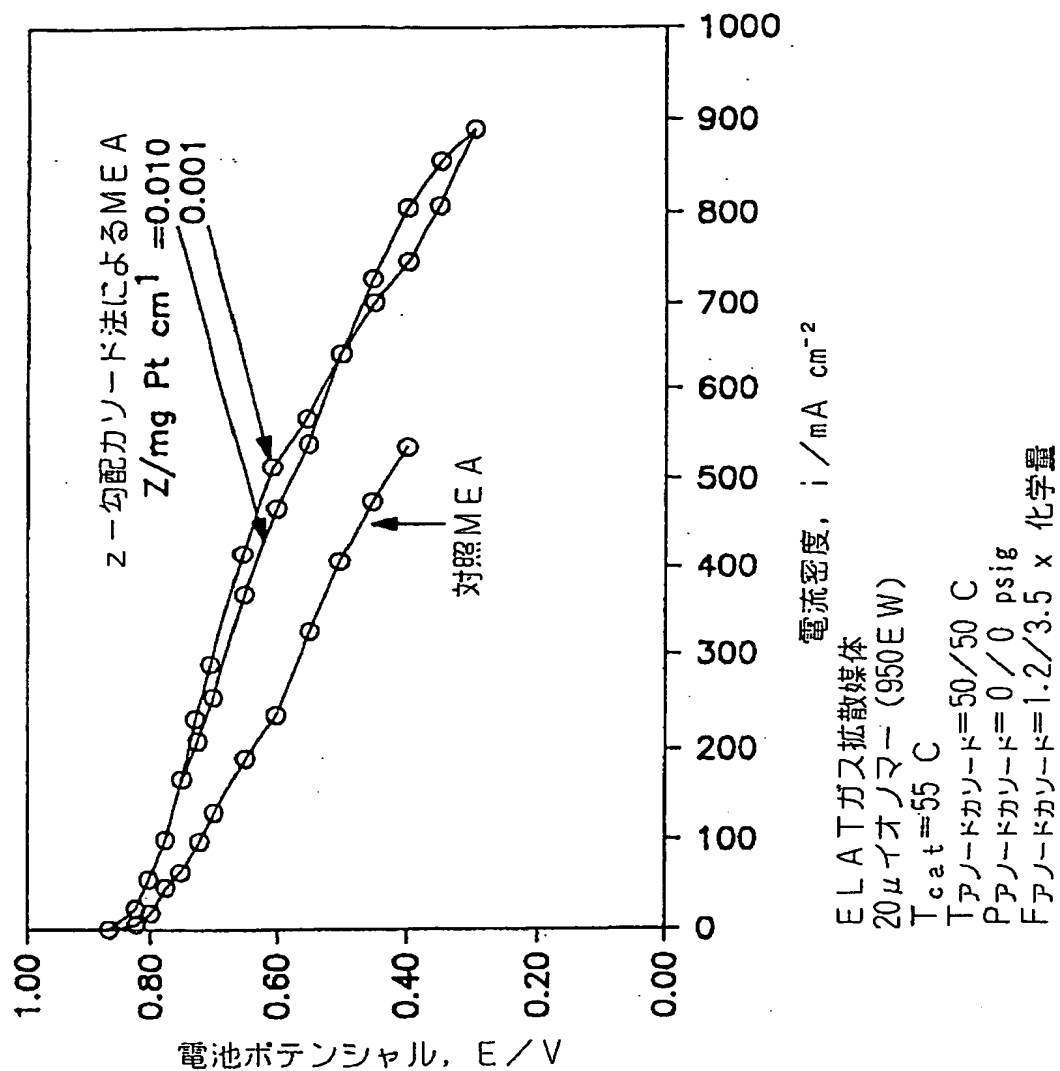


FIG. 9

[Drawing 10]

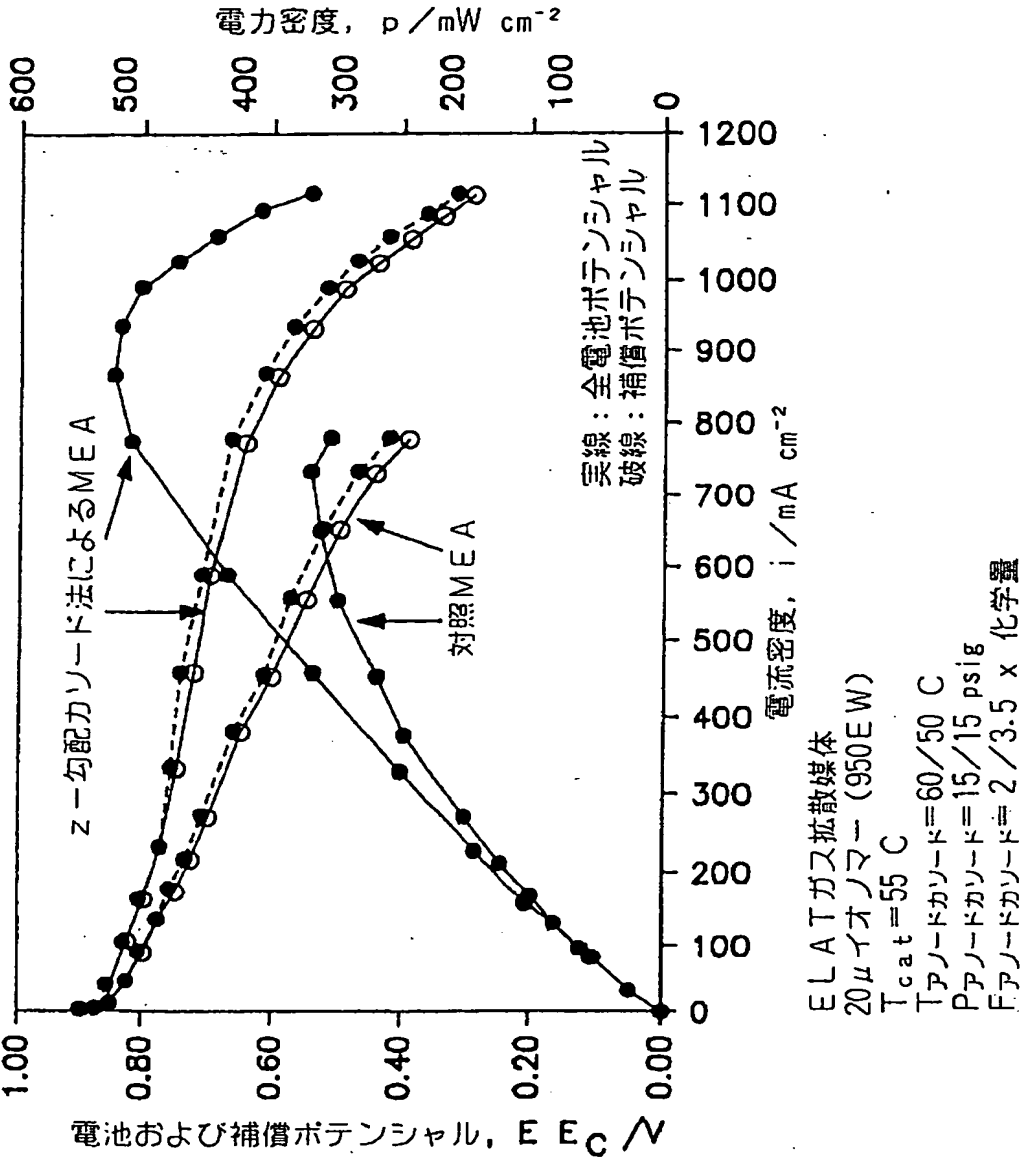


FIG. 10

[Drawing 11]

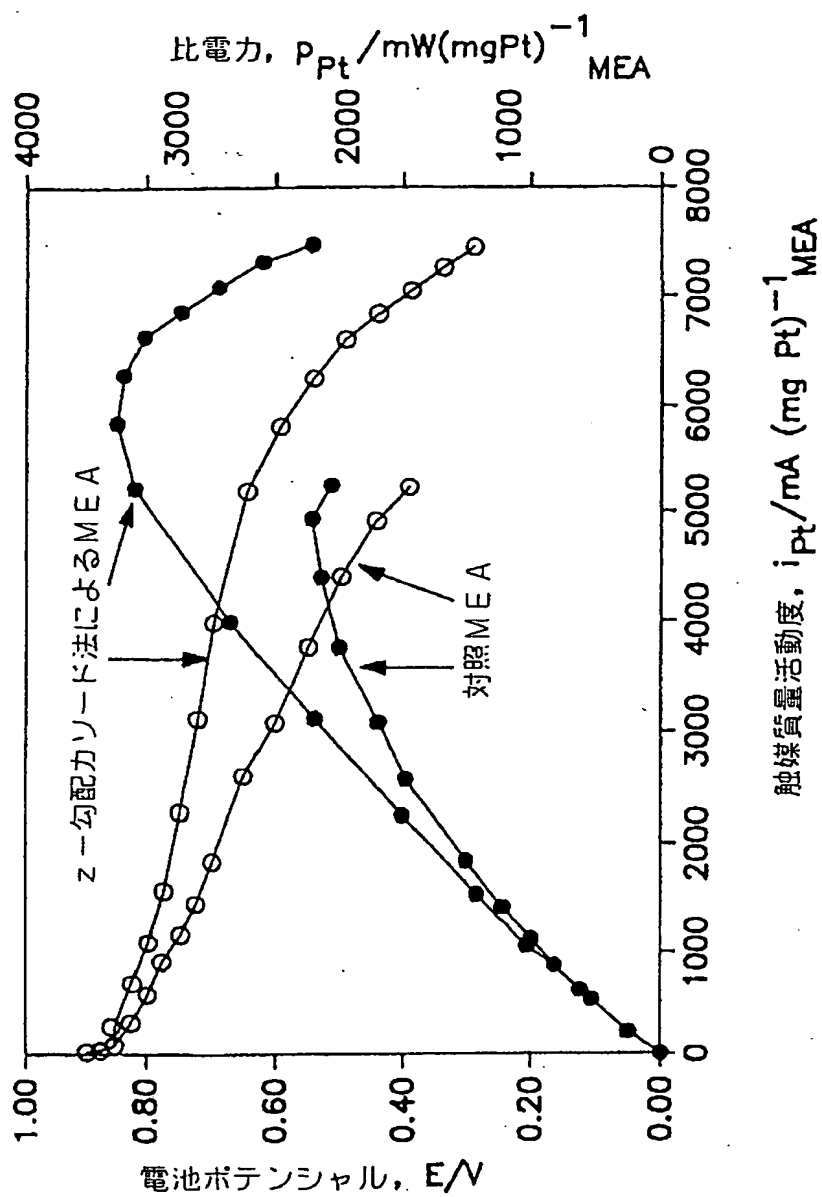


FIG. 11

[Drawing 12]

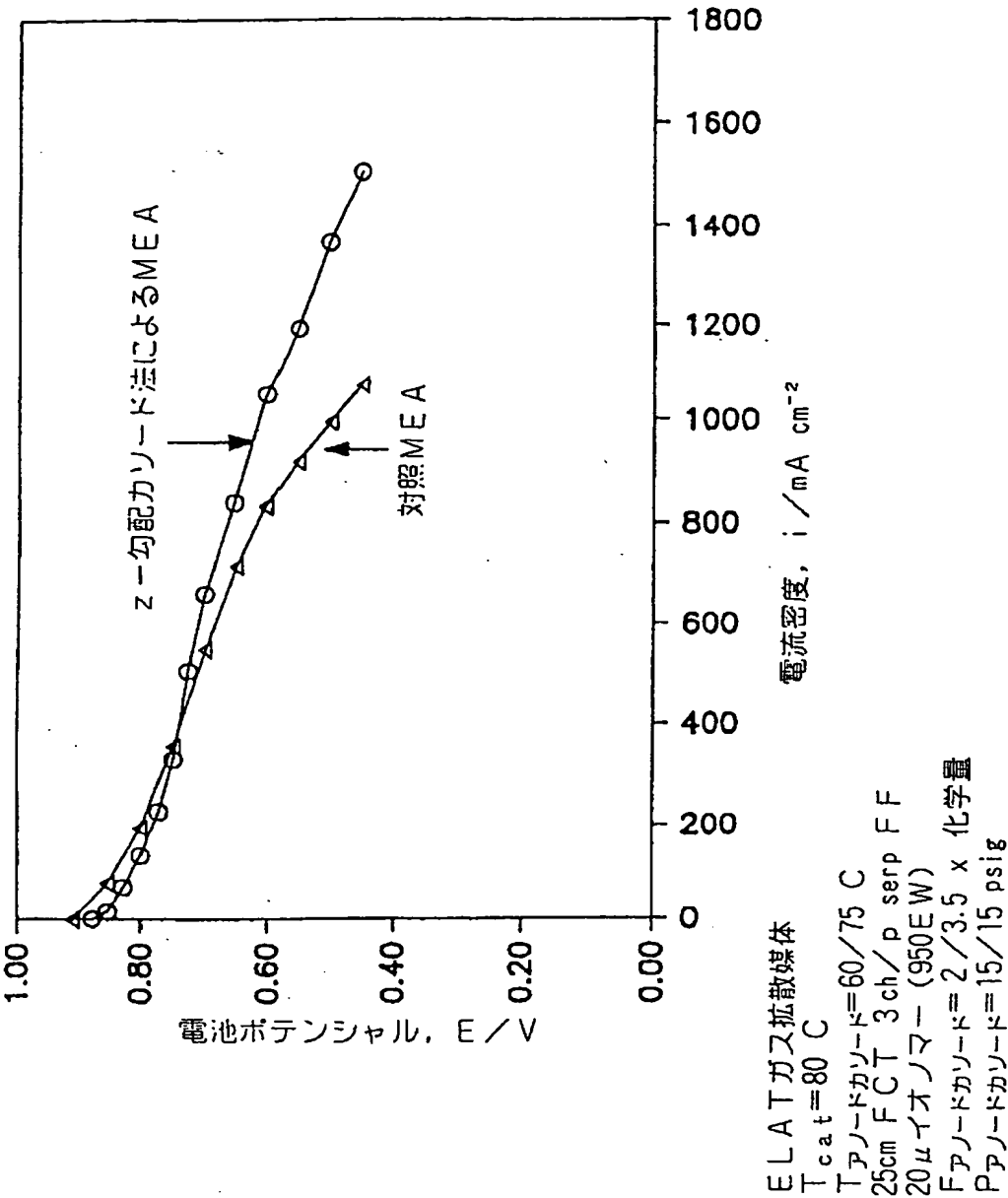


FIG. 12

[Drawing 13]

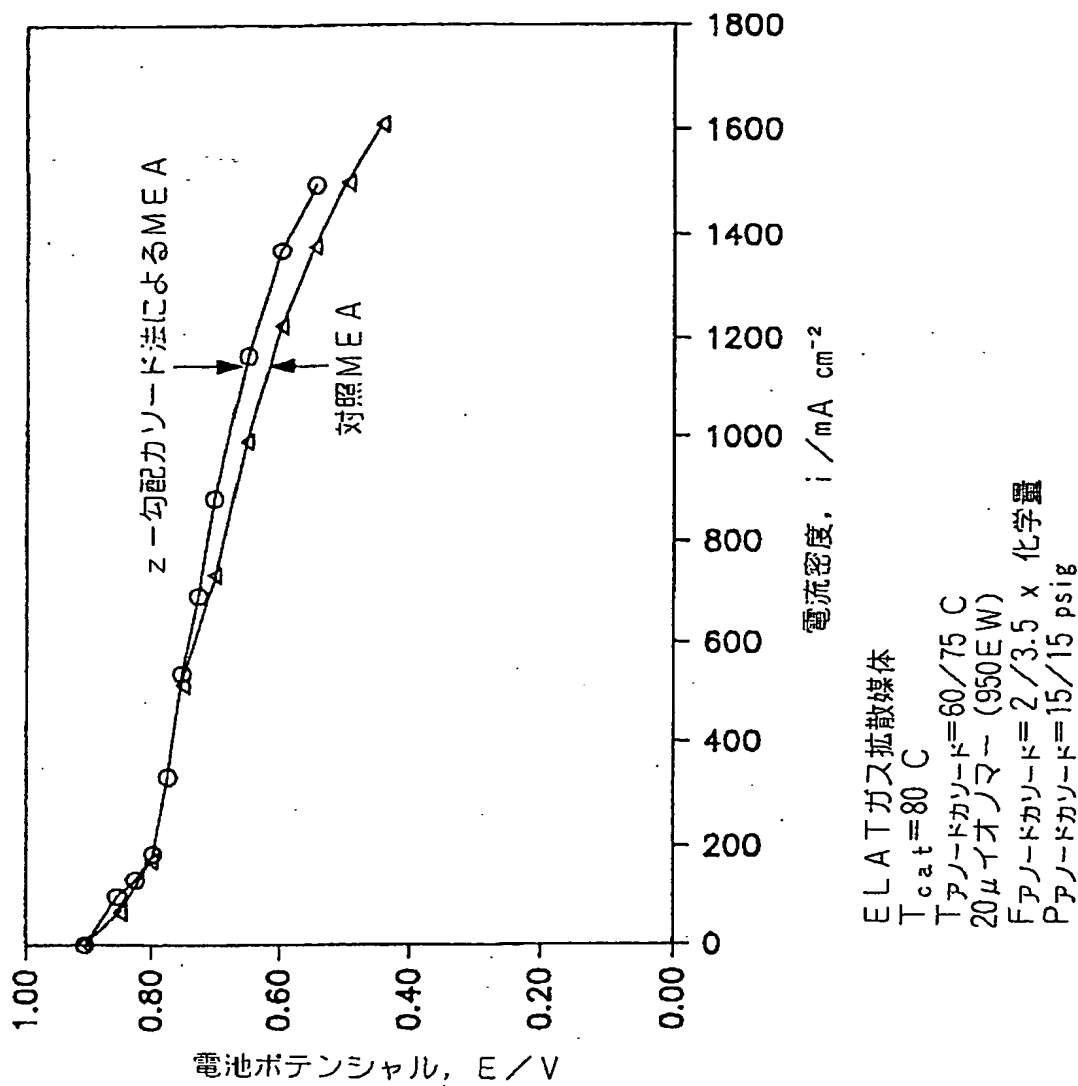


FIG. 13

[Drawing 14]

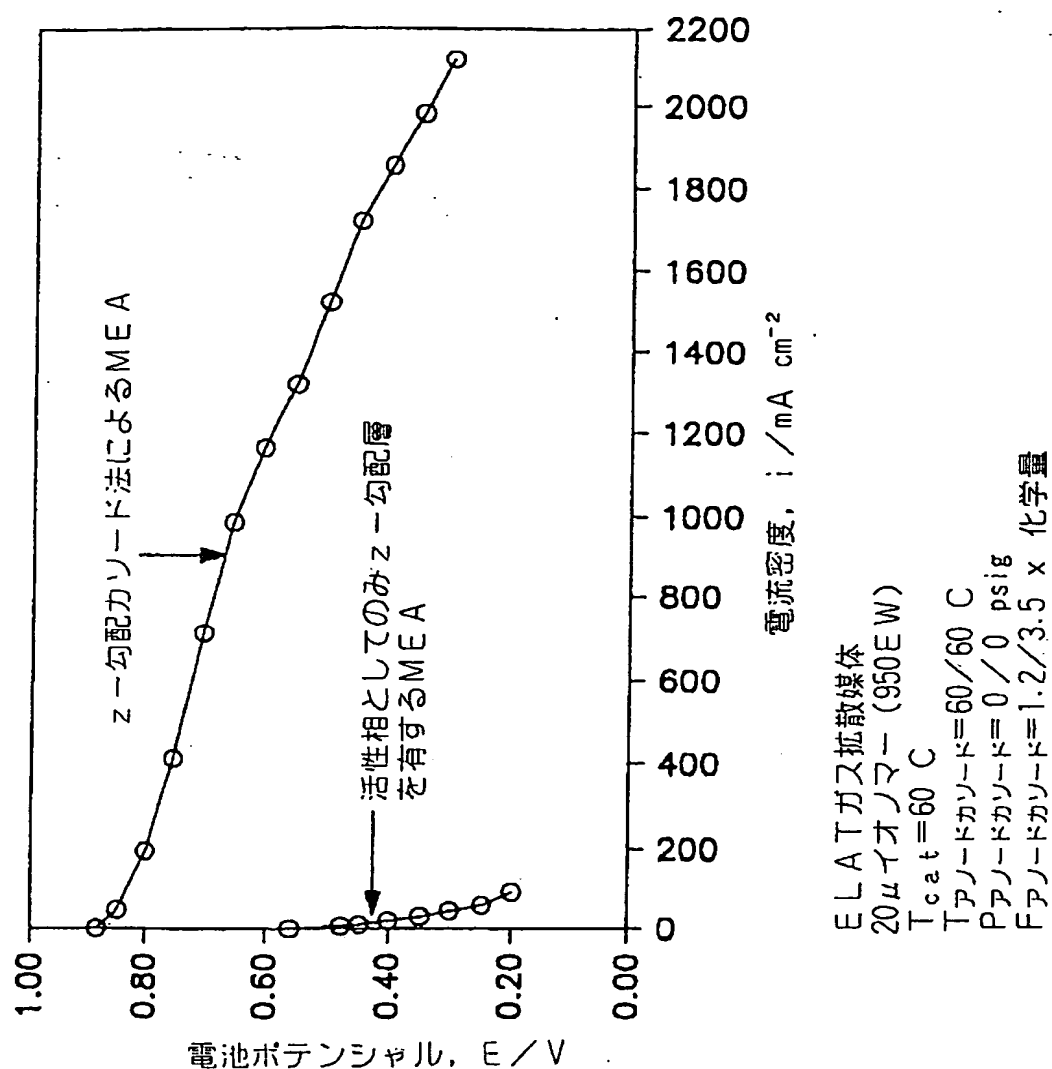


FIG. 14

[Drawing 15]

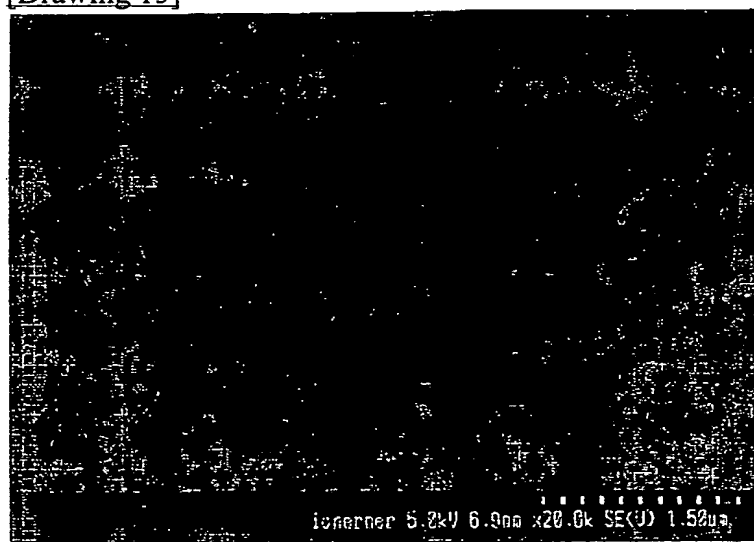


FIG. 15

[Drawing 16]

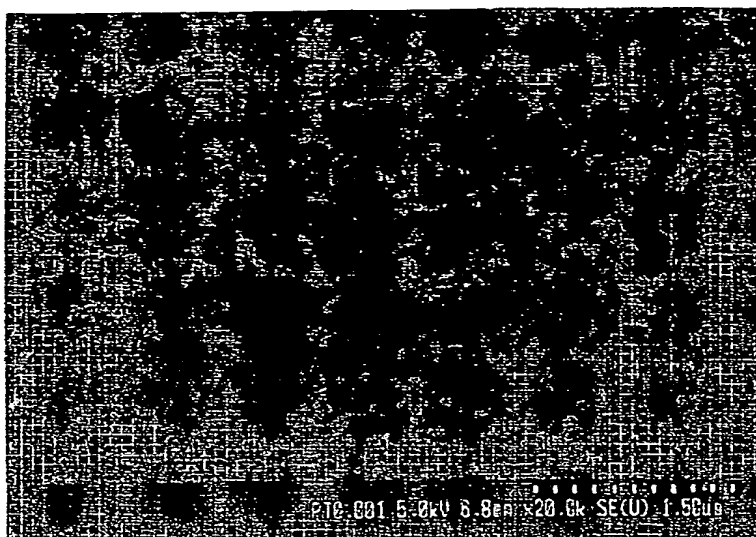


FIG. 16

[Drawing 17]

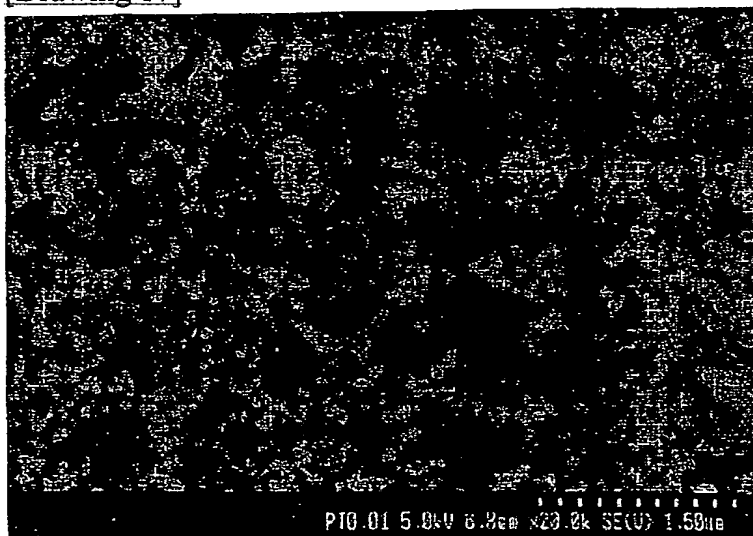


FIG. 17

[Drawing 18]

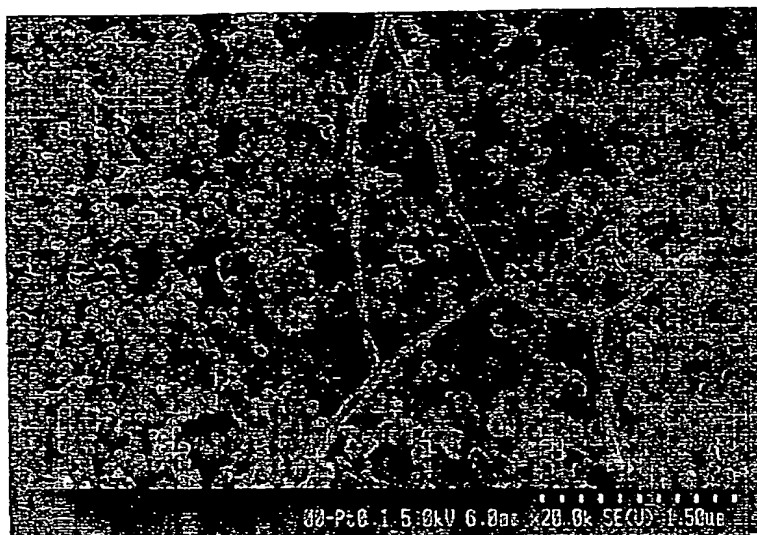


FIG. 18

[Drawing 19]

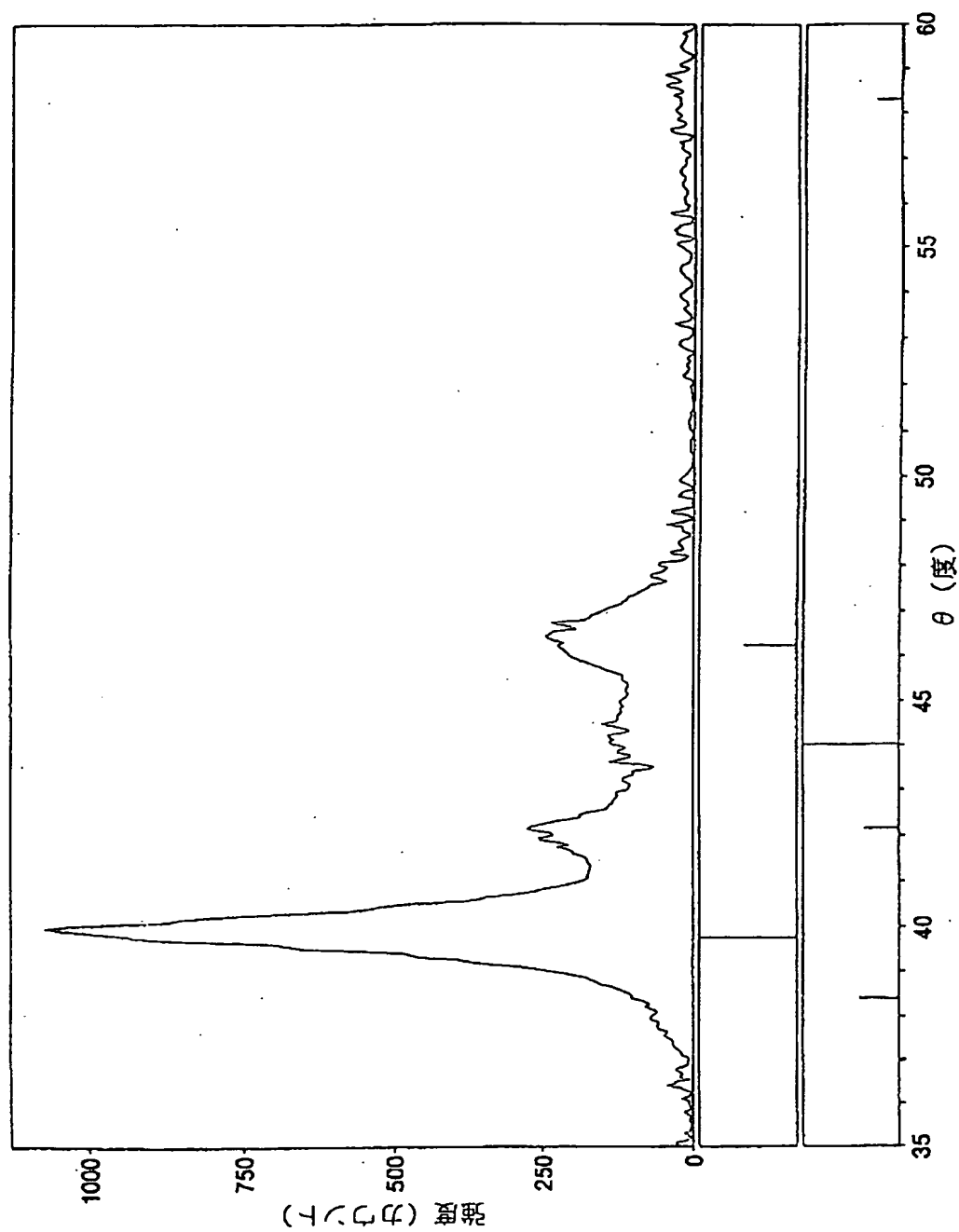
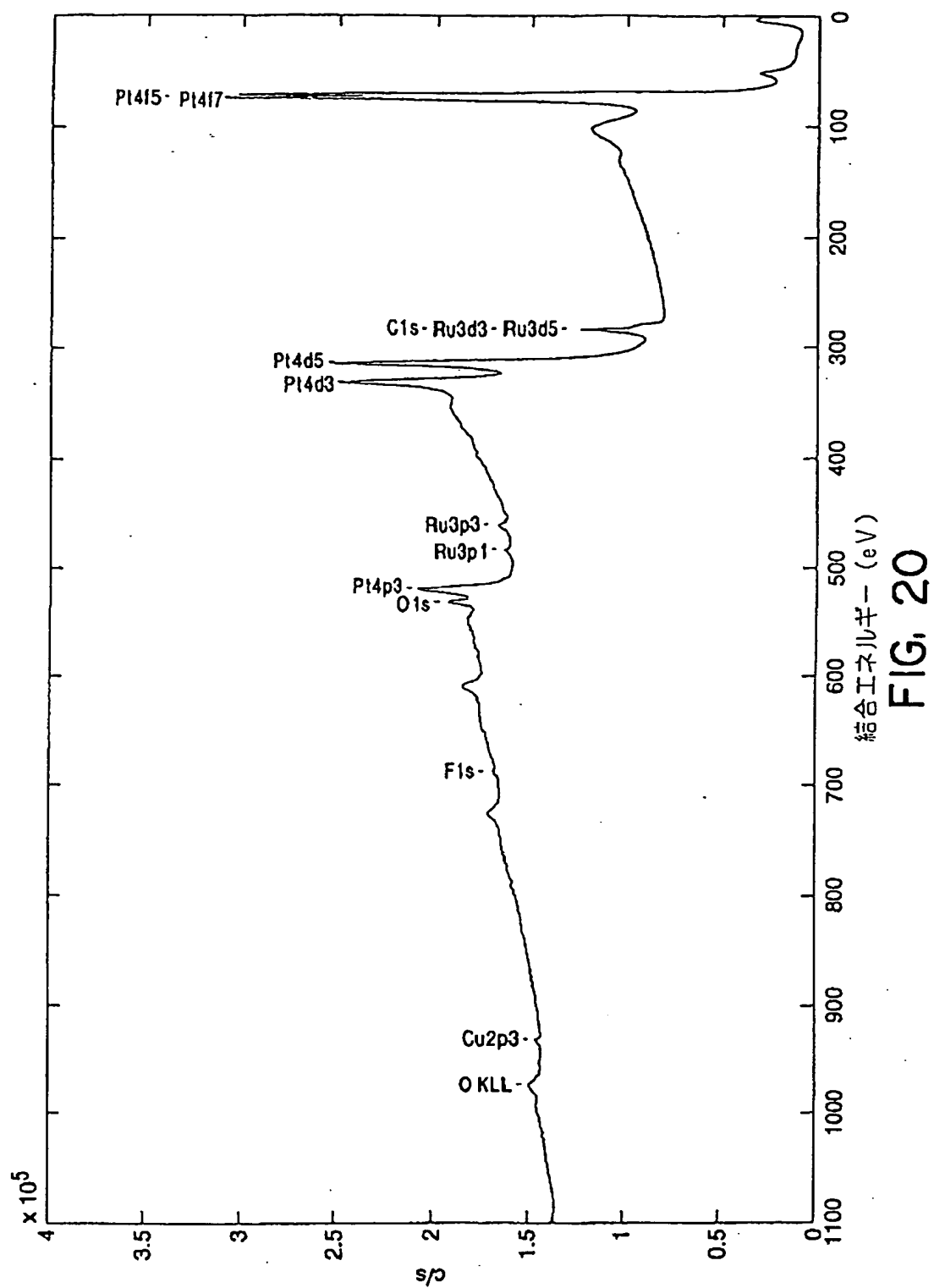


FIG. 19

[Drawing 20]



[Drawing 21]

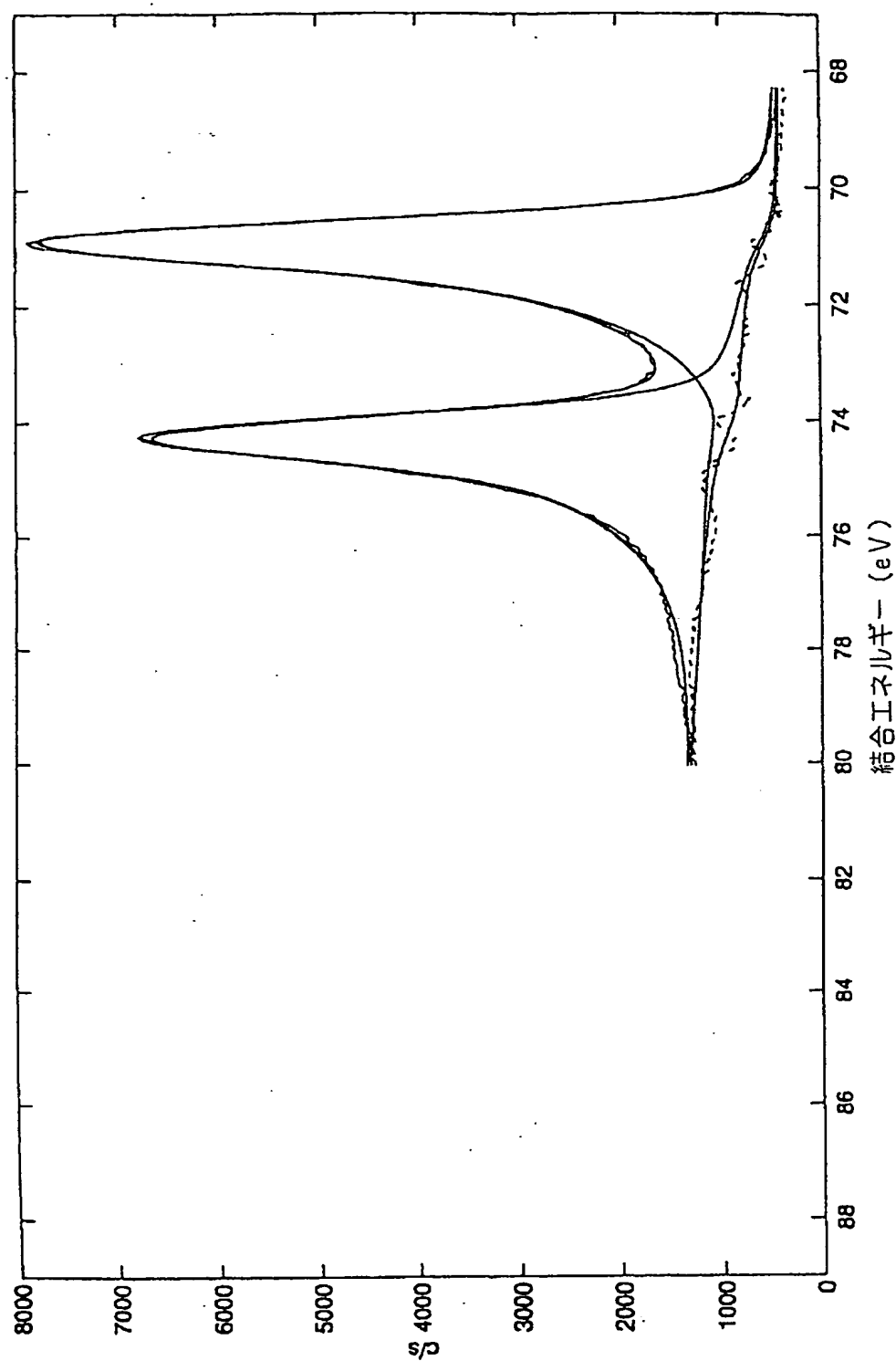


FIG. 21

[Drawing 22]

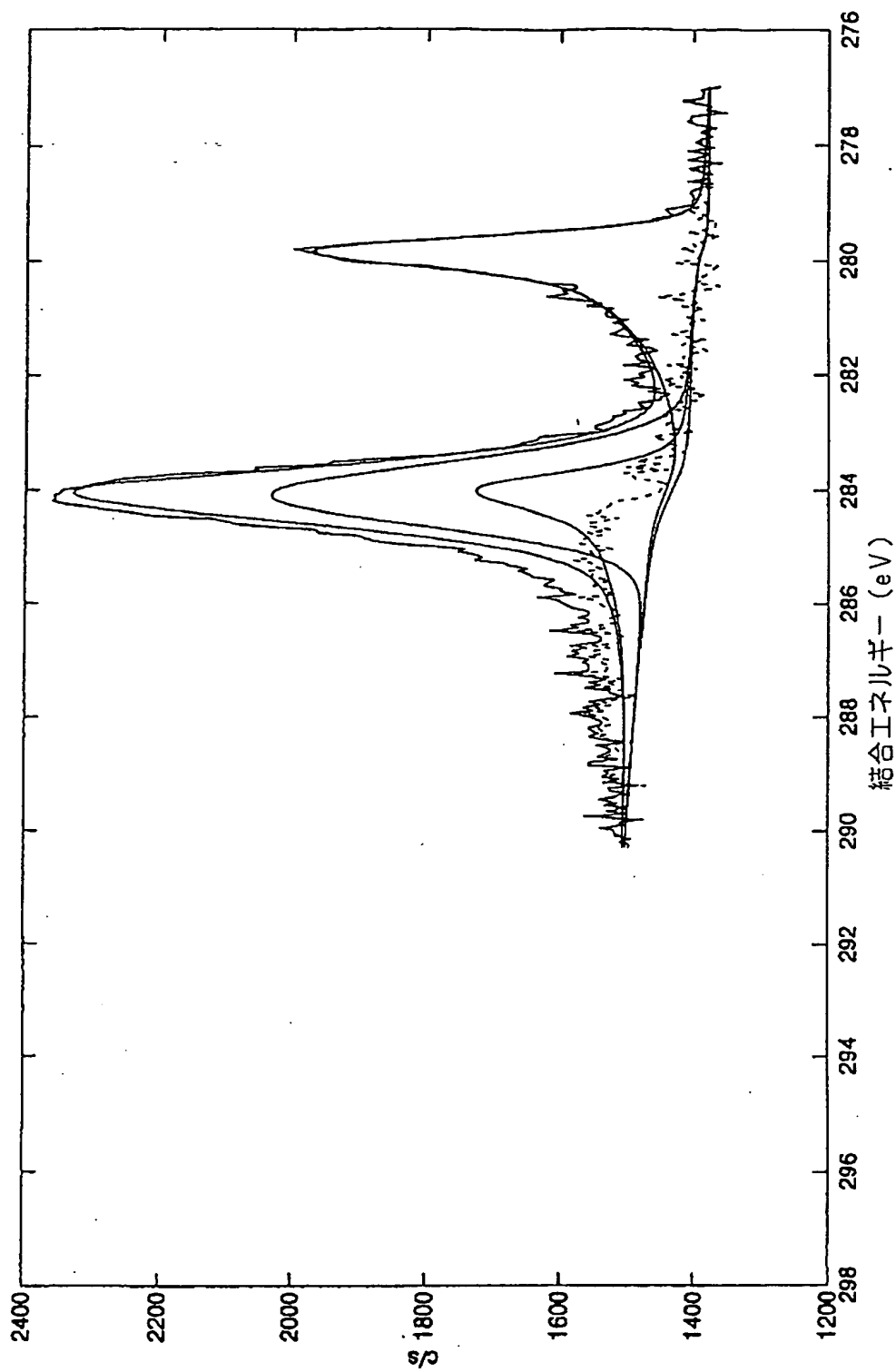


FIG. 22

[Drawing 23]

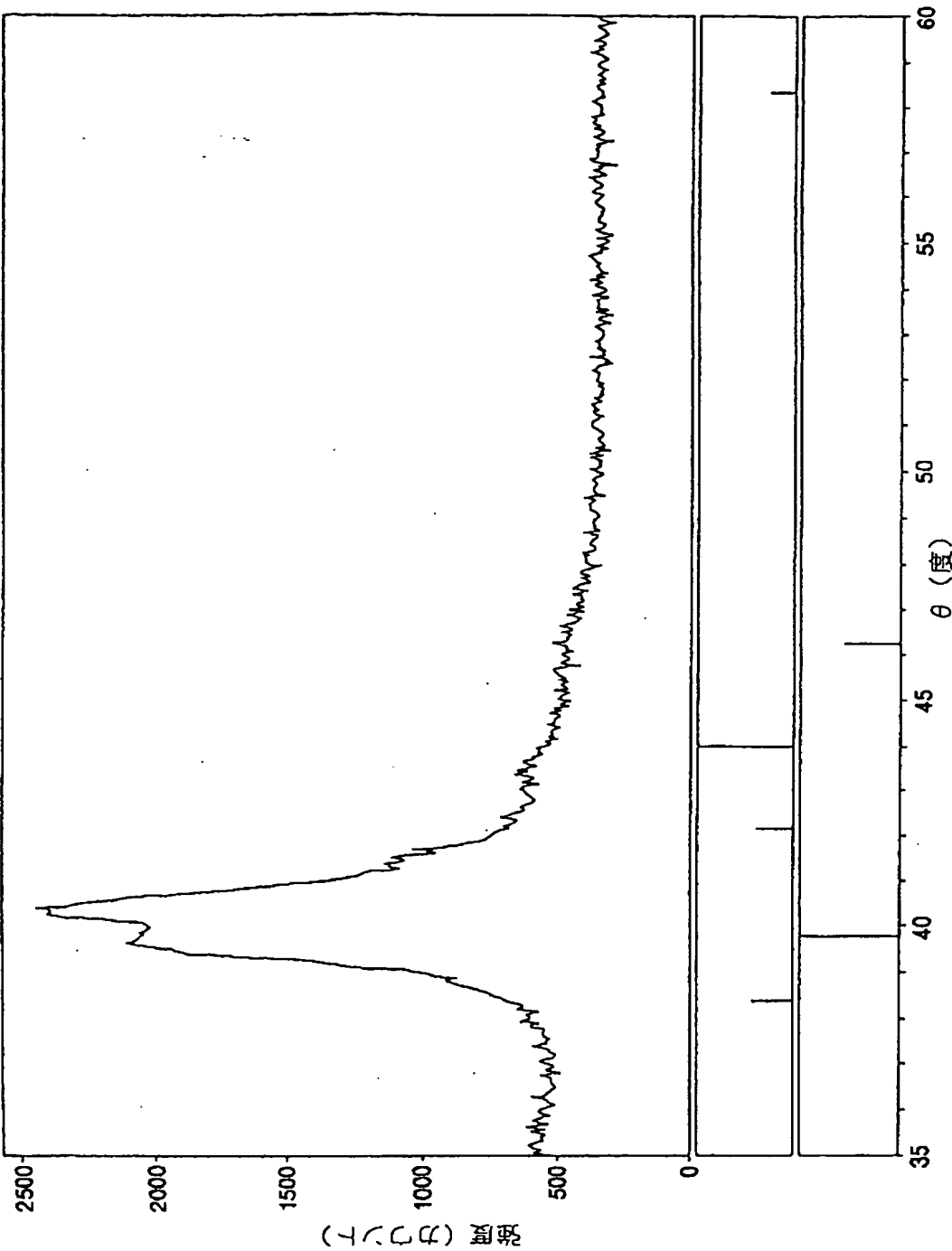
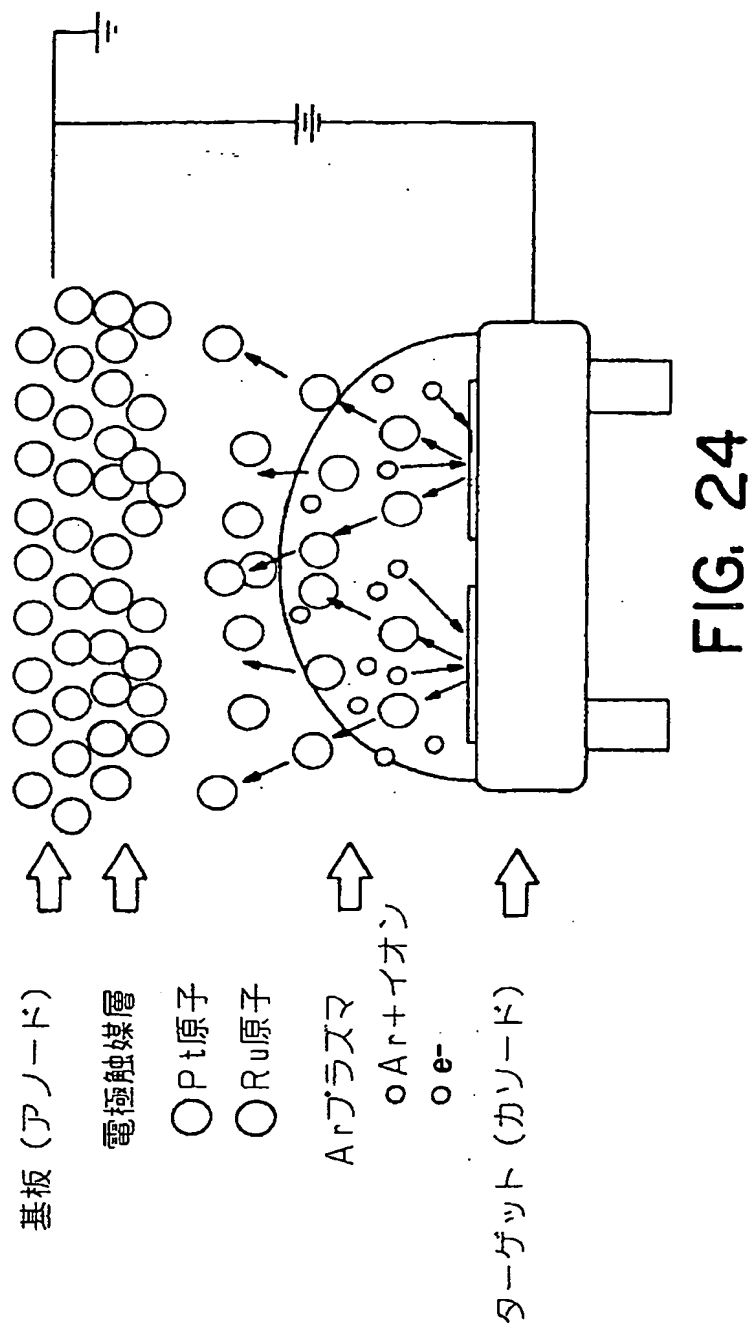


FIG. 23

[Drawing 24]



[Drawing 25]

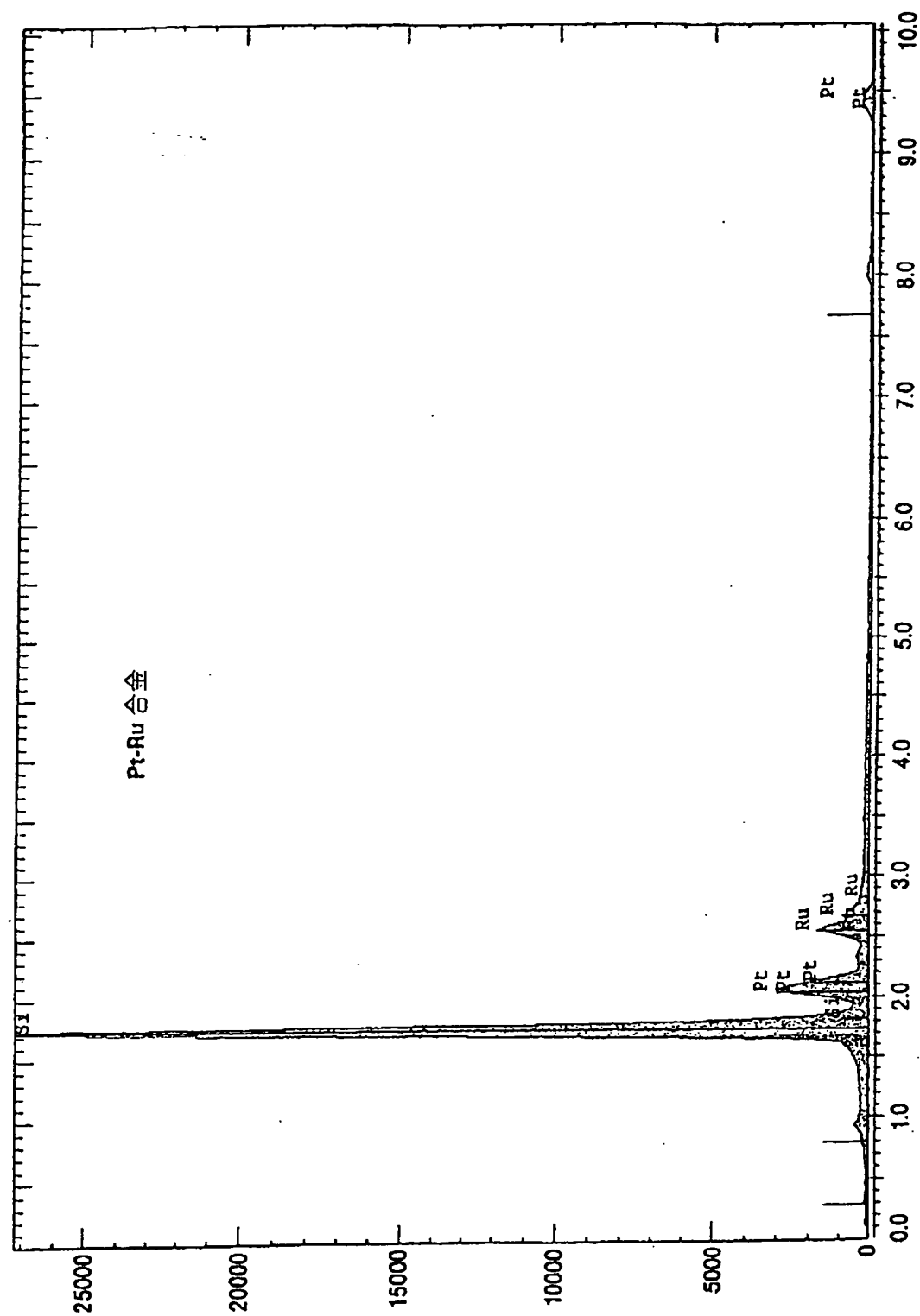
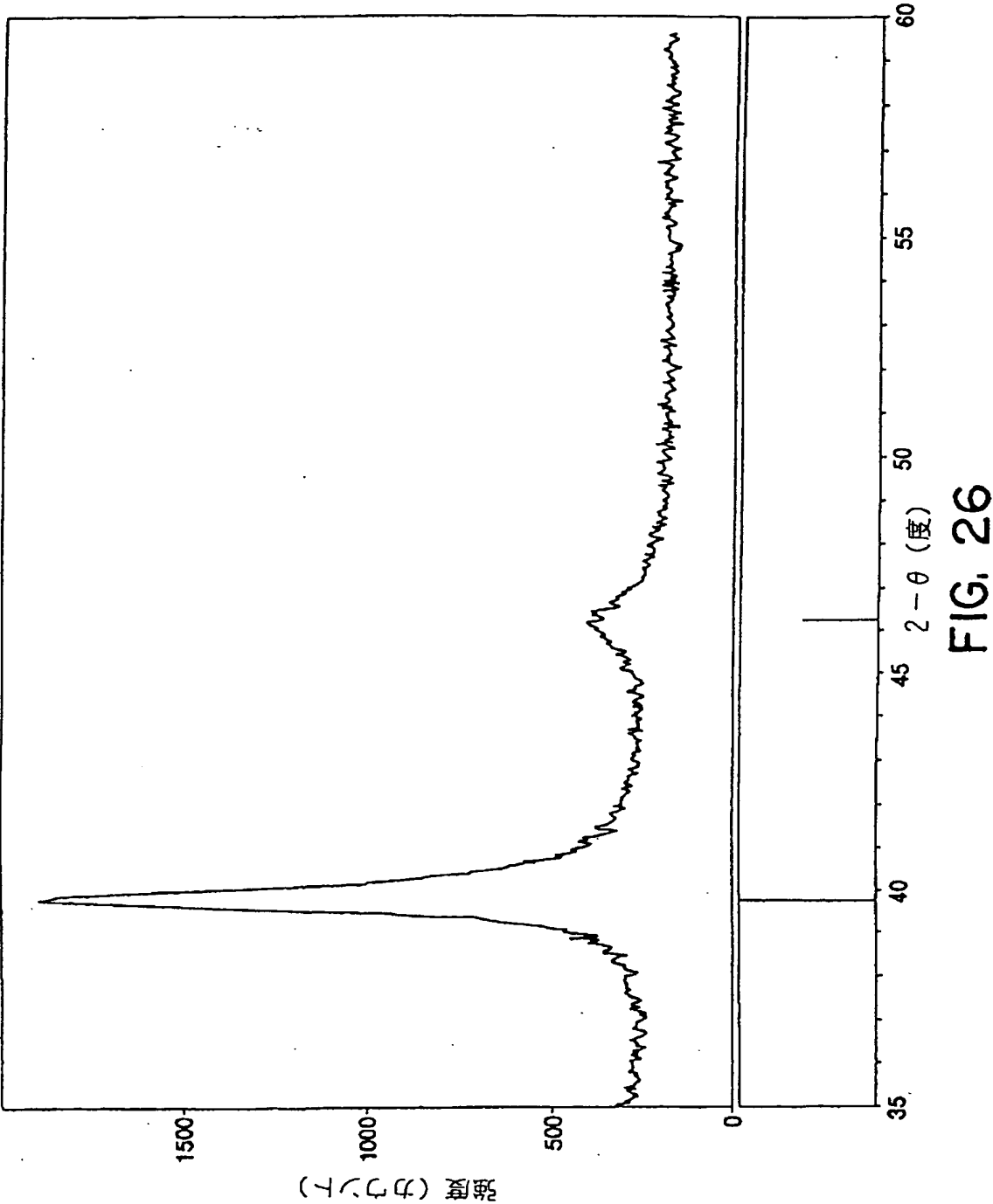


FIG. 25

[Drawing 26]



[Drawing 27]

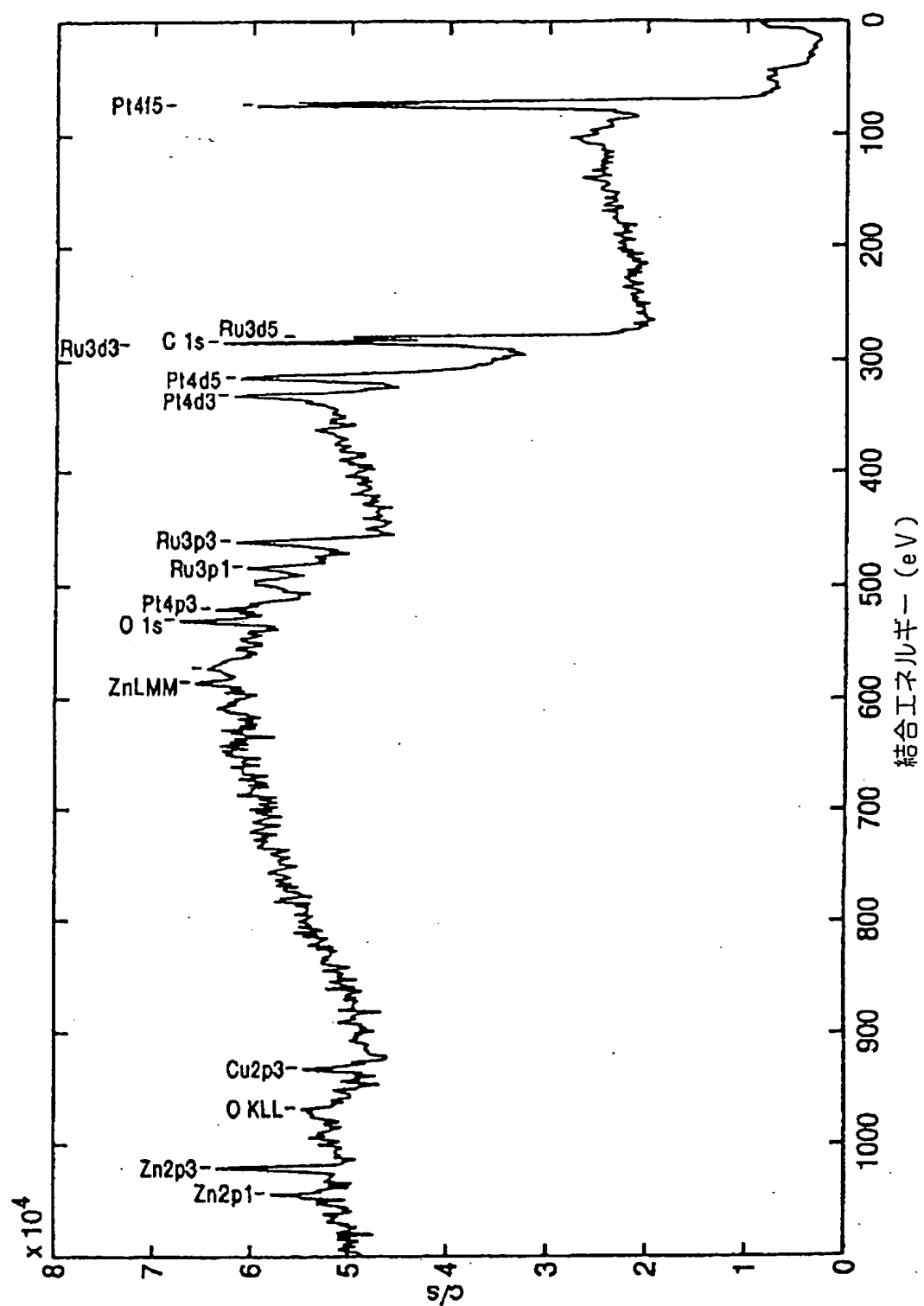


FIG. 27

[Drawing 28]

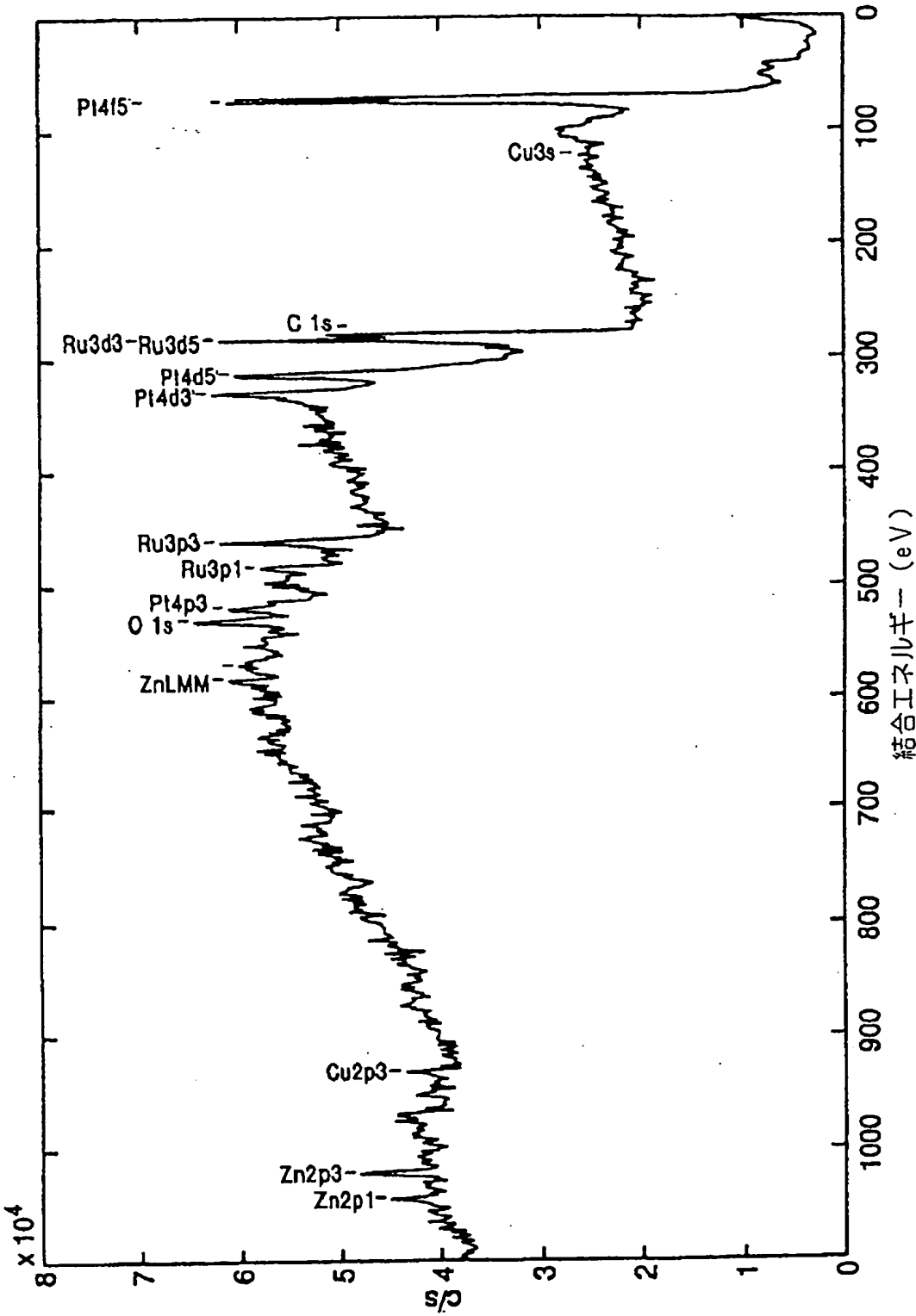


FIG. 28

[Drawing 29]

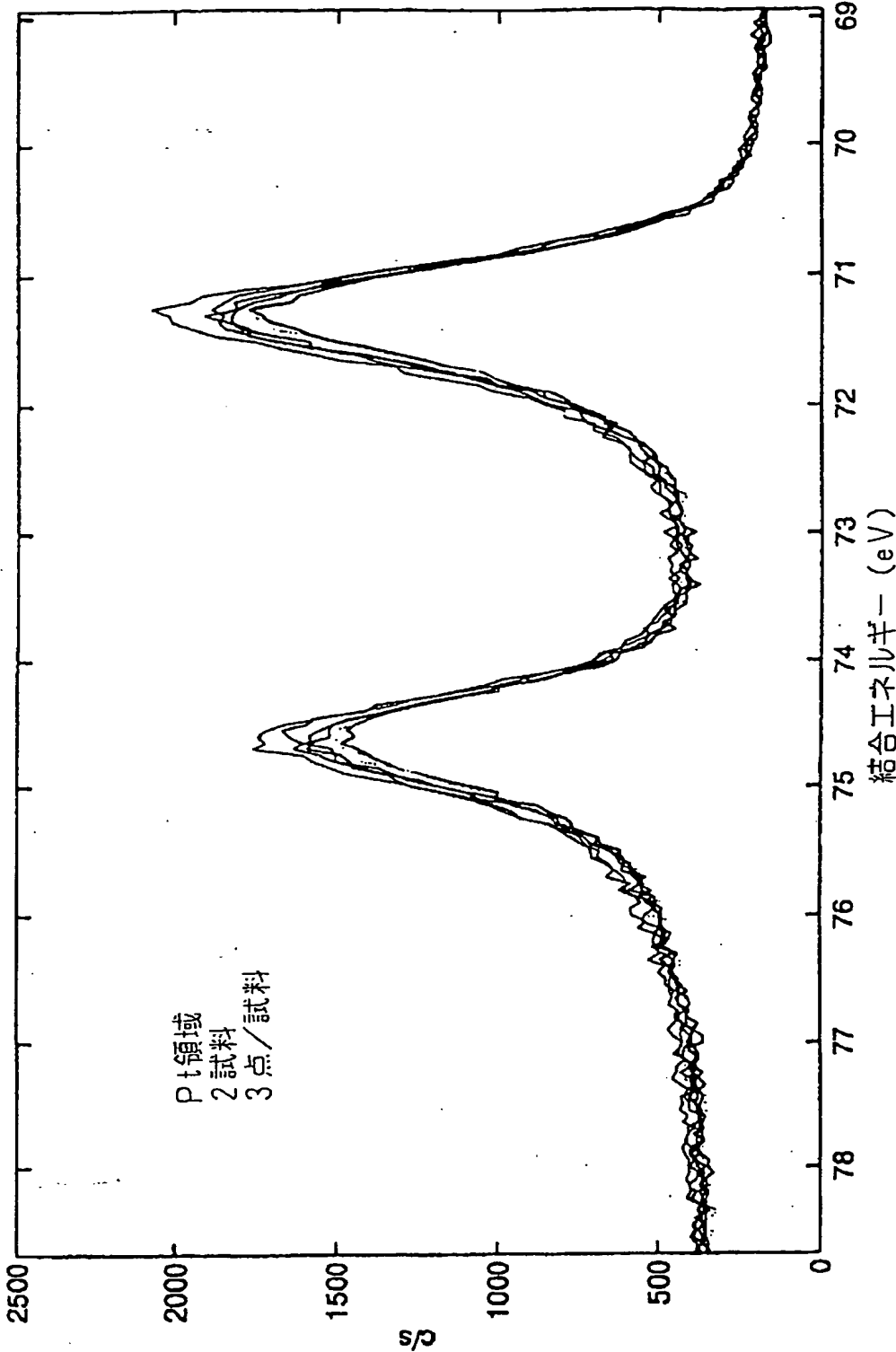


FIG. 29

[Drawing 30]

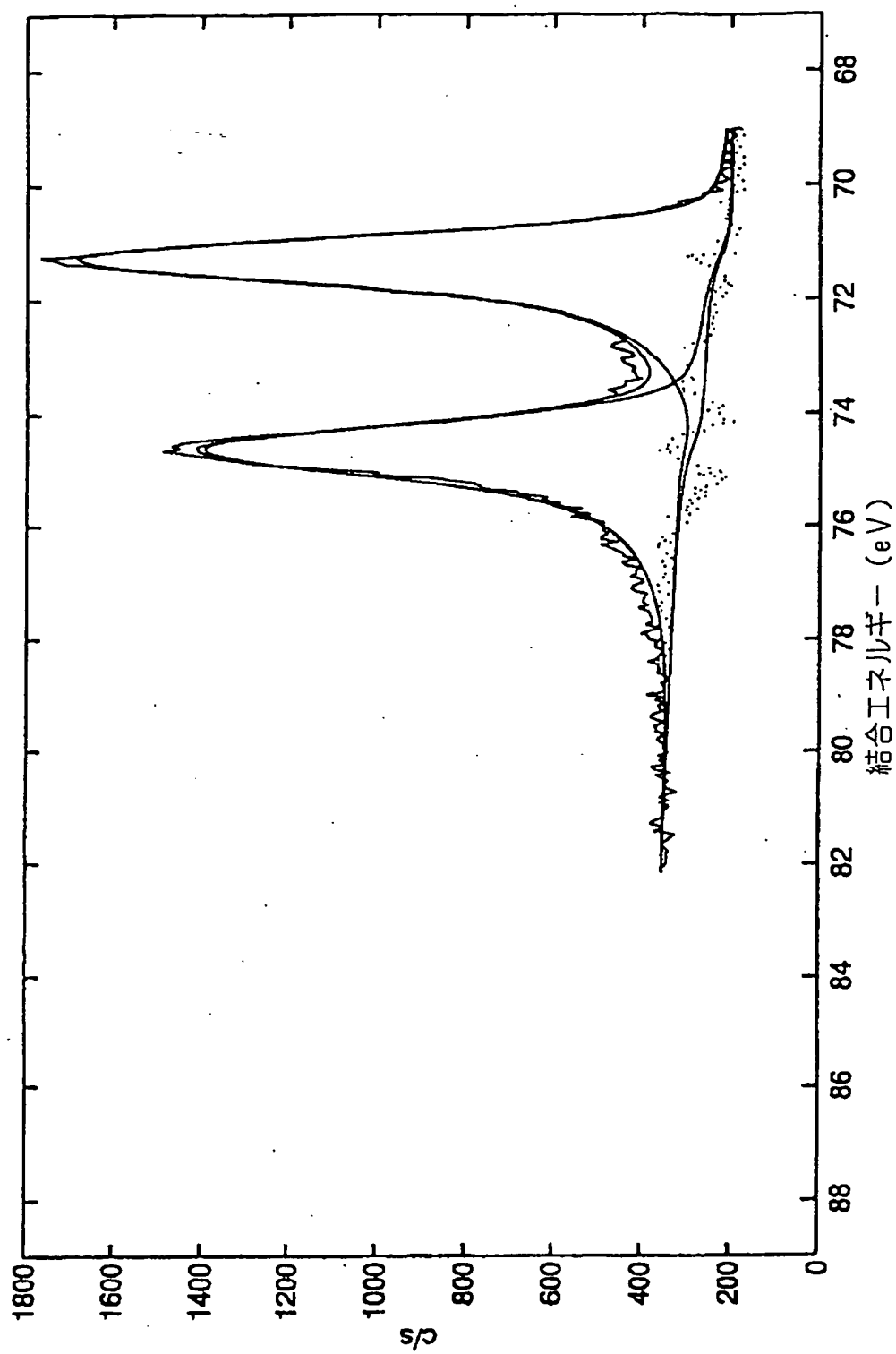


FIG. 30

[Drawing 31]

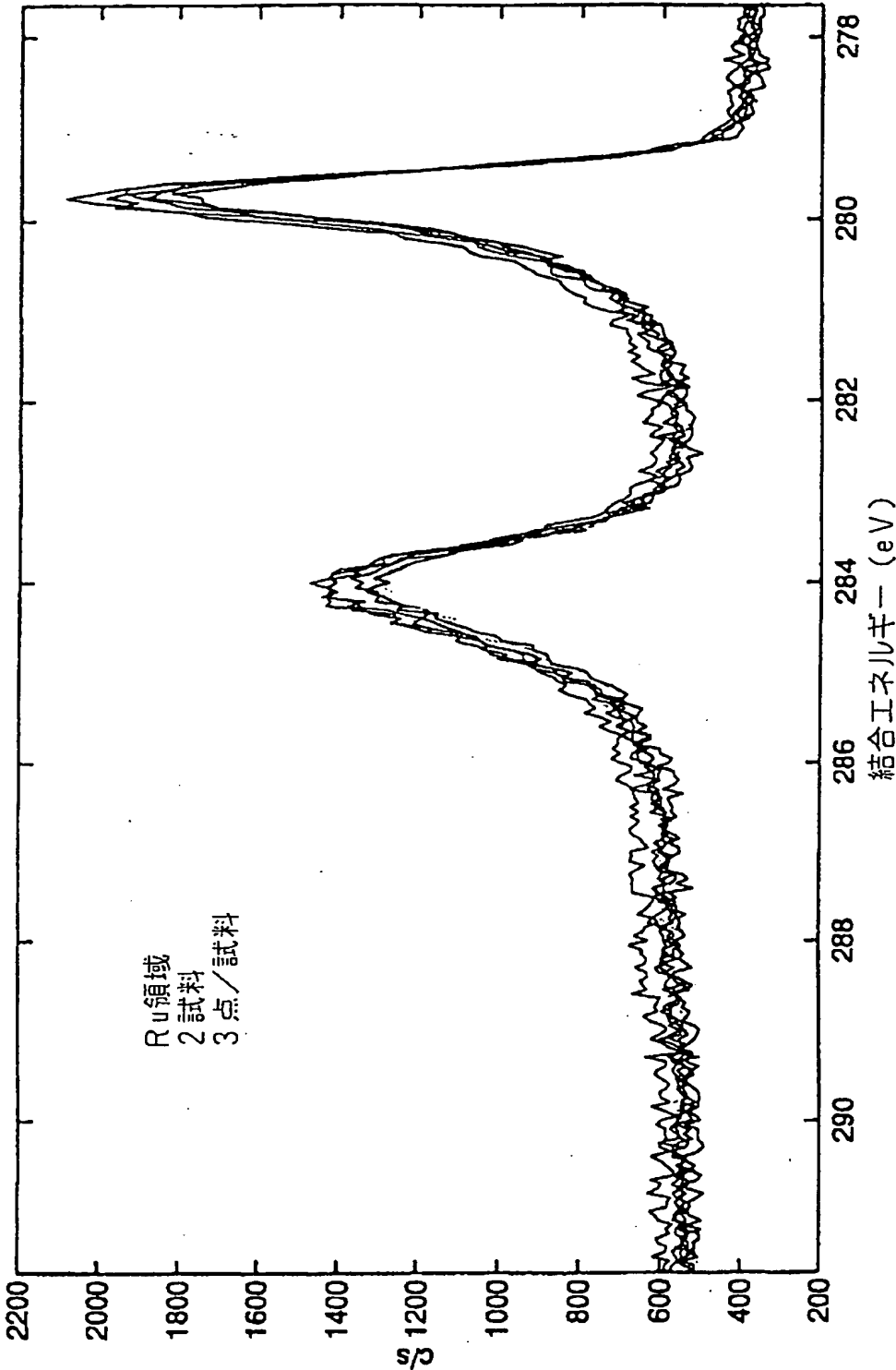


FIG. 31

[Drawing 32]

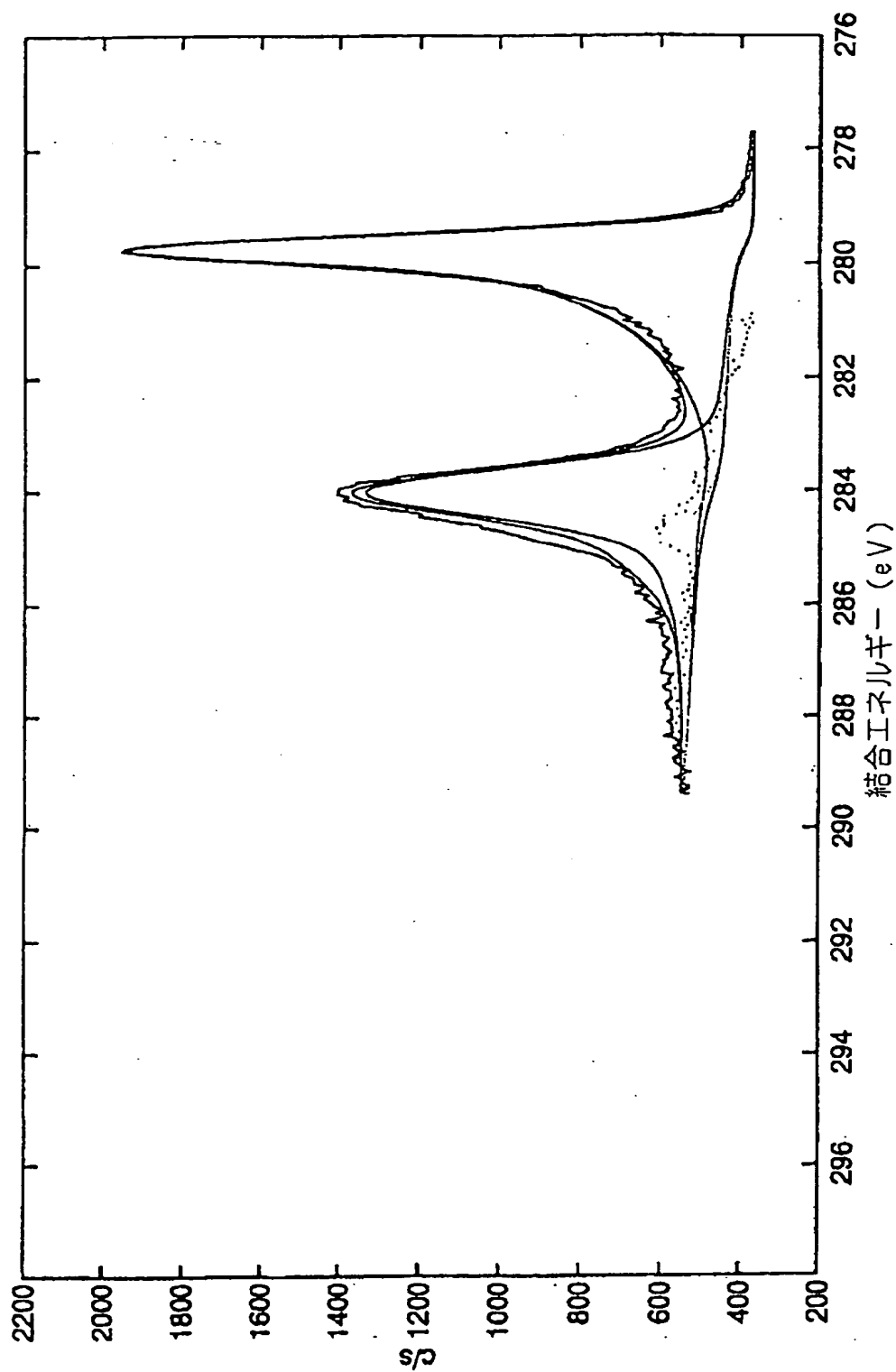
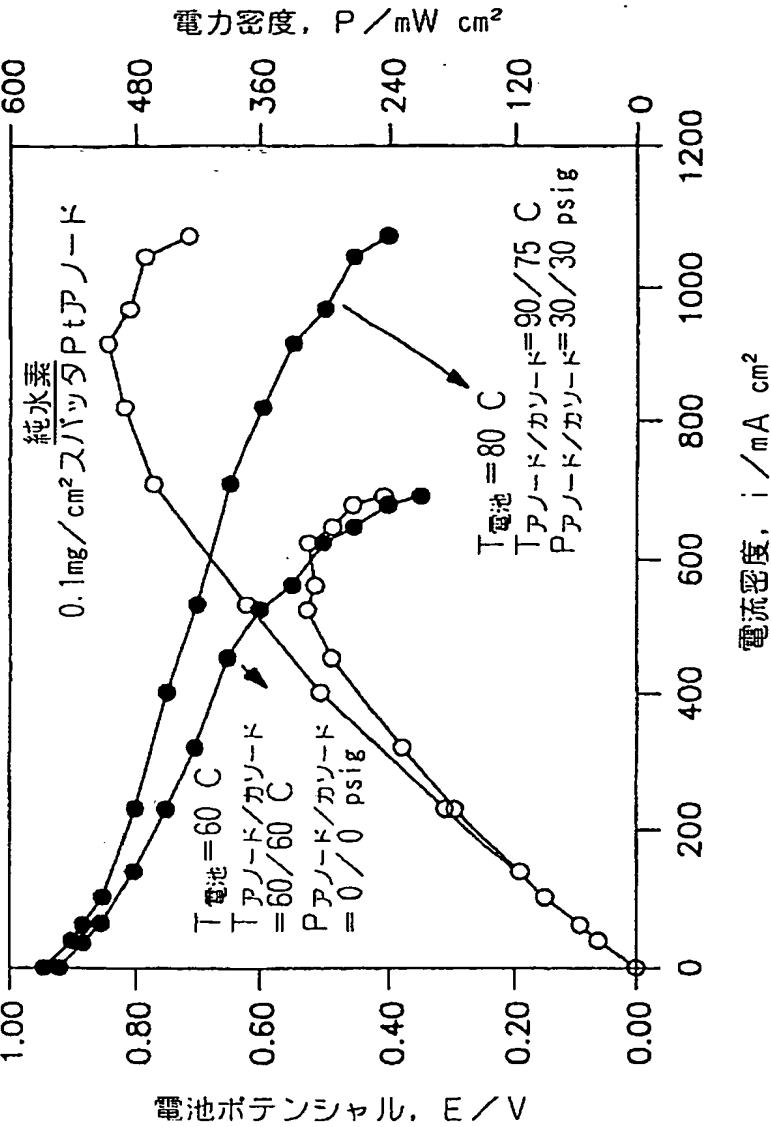


FIG. 32

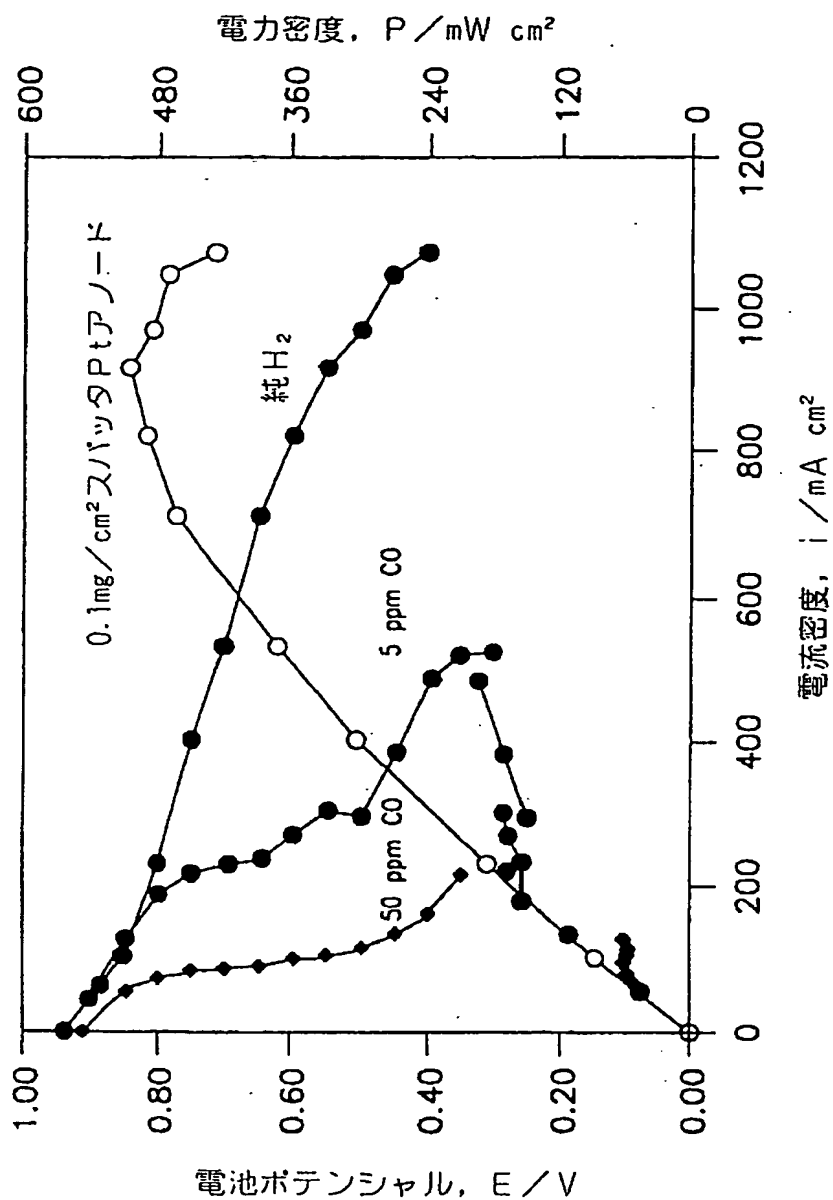
[Drawing 33]



[Drawing 34]

実験用 Gore MEA
ELAT ガス拡散媒体
 $L=0.4mg\ Pt\ cm^2/MEA$
 $25\ \mu\text{イオノマー (950EW)}$
 $P_{アノード/カソード}=1.2/3.5\ \times\ 化学量$

FIG. 33



実験用 Gore MEA

ELAT ガス拡散媒体

L=0.4mg Pt cm²/MEA

25μイオノマー (950EW)

T電池=80 C

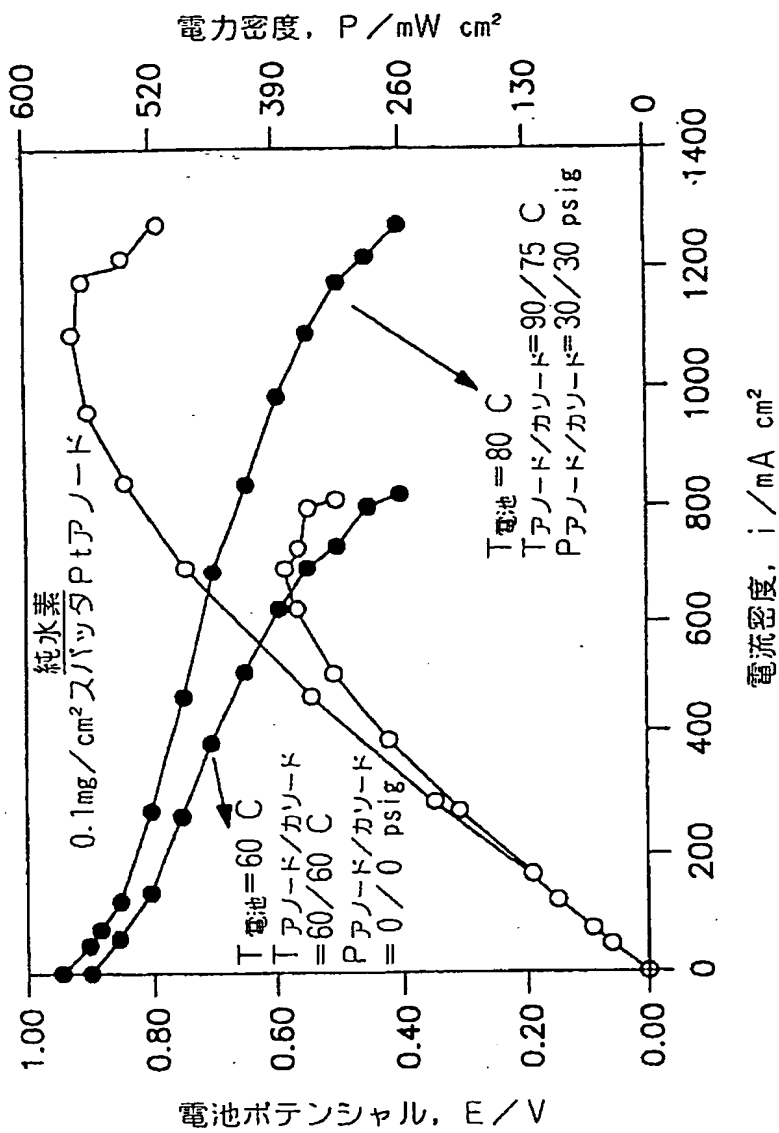
Tアノード/カソード=90/75 C

Pアノード/カソード=30/30 psig

Fアノード/カソード=1.2/3.5 x 化学量

FIG. 34

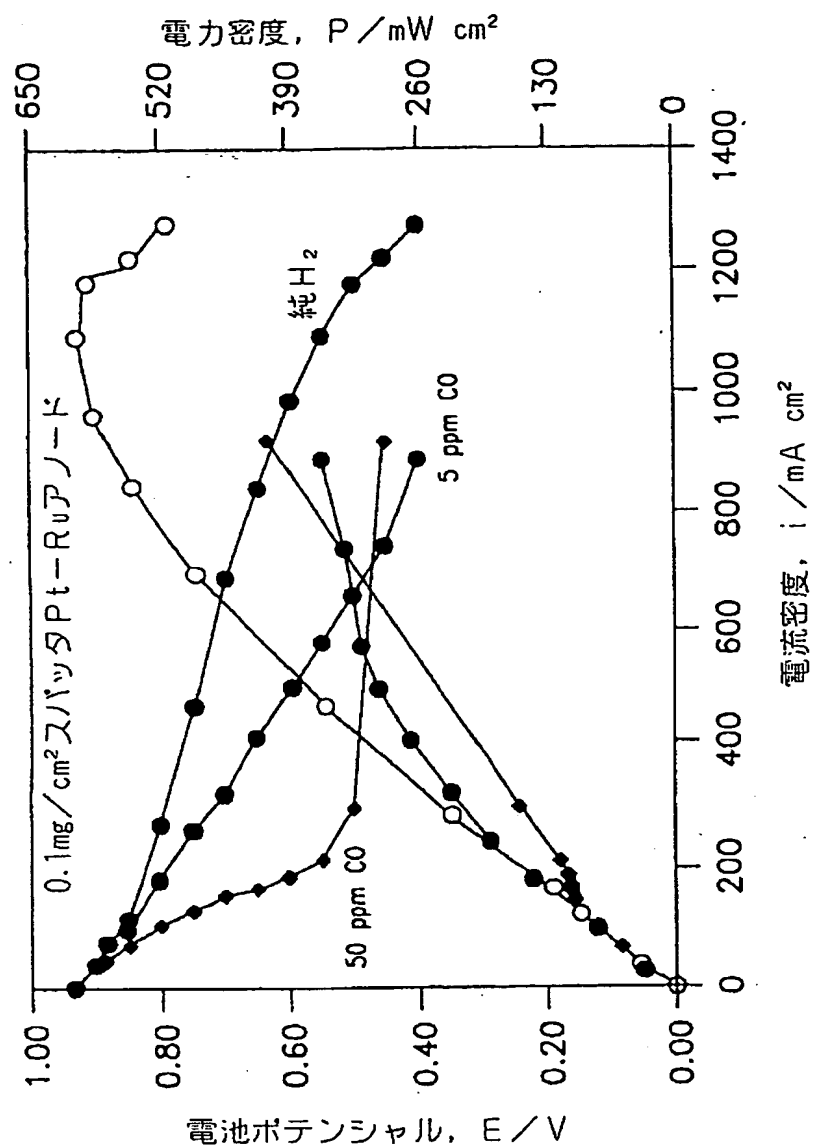
[Drawing 35]



[Drawing 36]

実験用 Gore MEA
 ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 25 μm イオノマー (950EW)
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

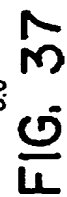
FIG. 35



[Drawing 37]

実験用 Gore MEA
 ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 $25 \mu\text{m}$ イオノマー (950 EW)
 $T_{\text{電池}} = 80^\circ \text{C}$
 $T_{\text{アノード/カソード}} = 90/75^\circ \text{C}$
 $P_{\text{アノード/カソード}} = 30/30 \text{ psig}$
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 36



[Drawing 38]

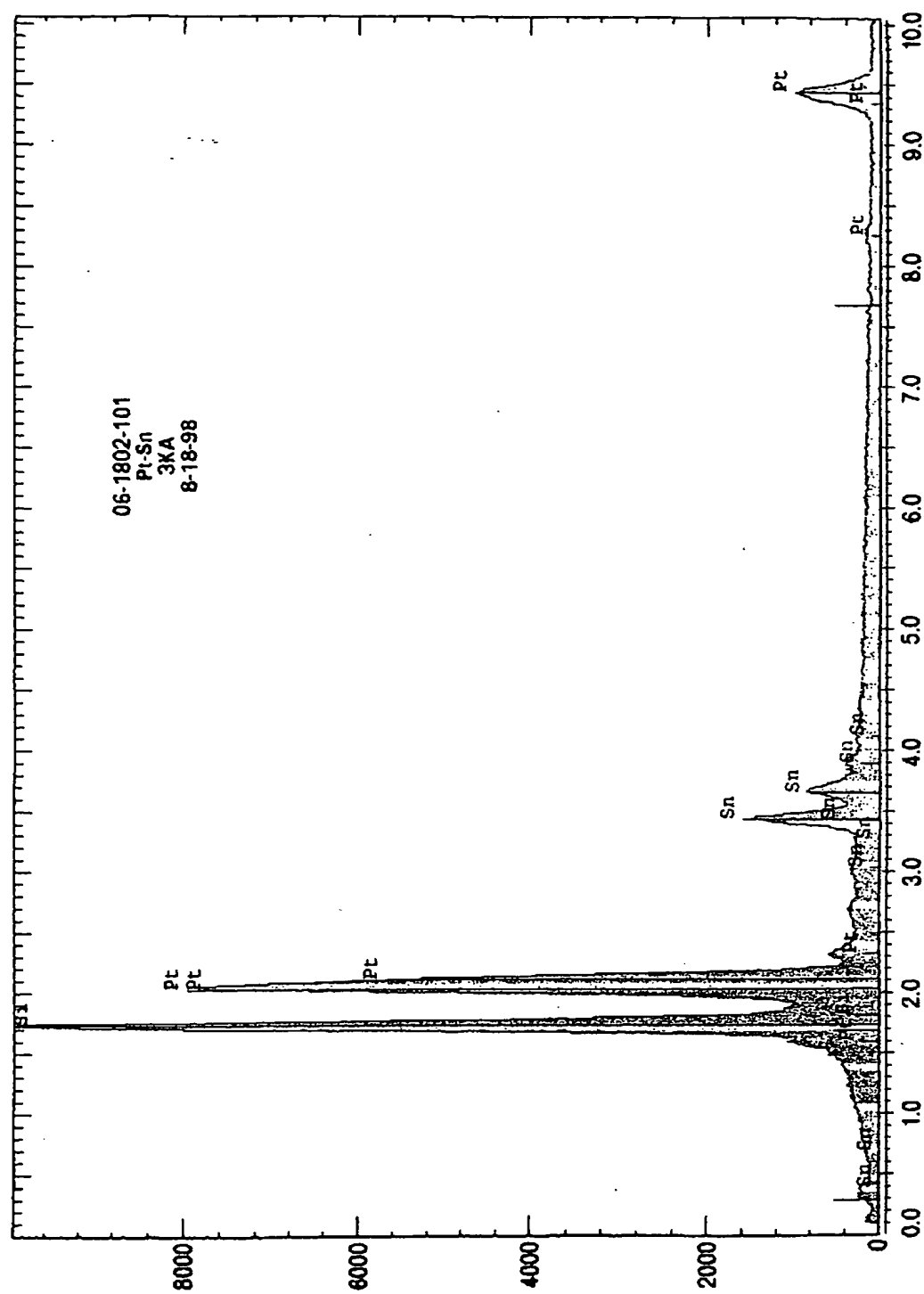


FIG. 38

[Drawing 39]

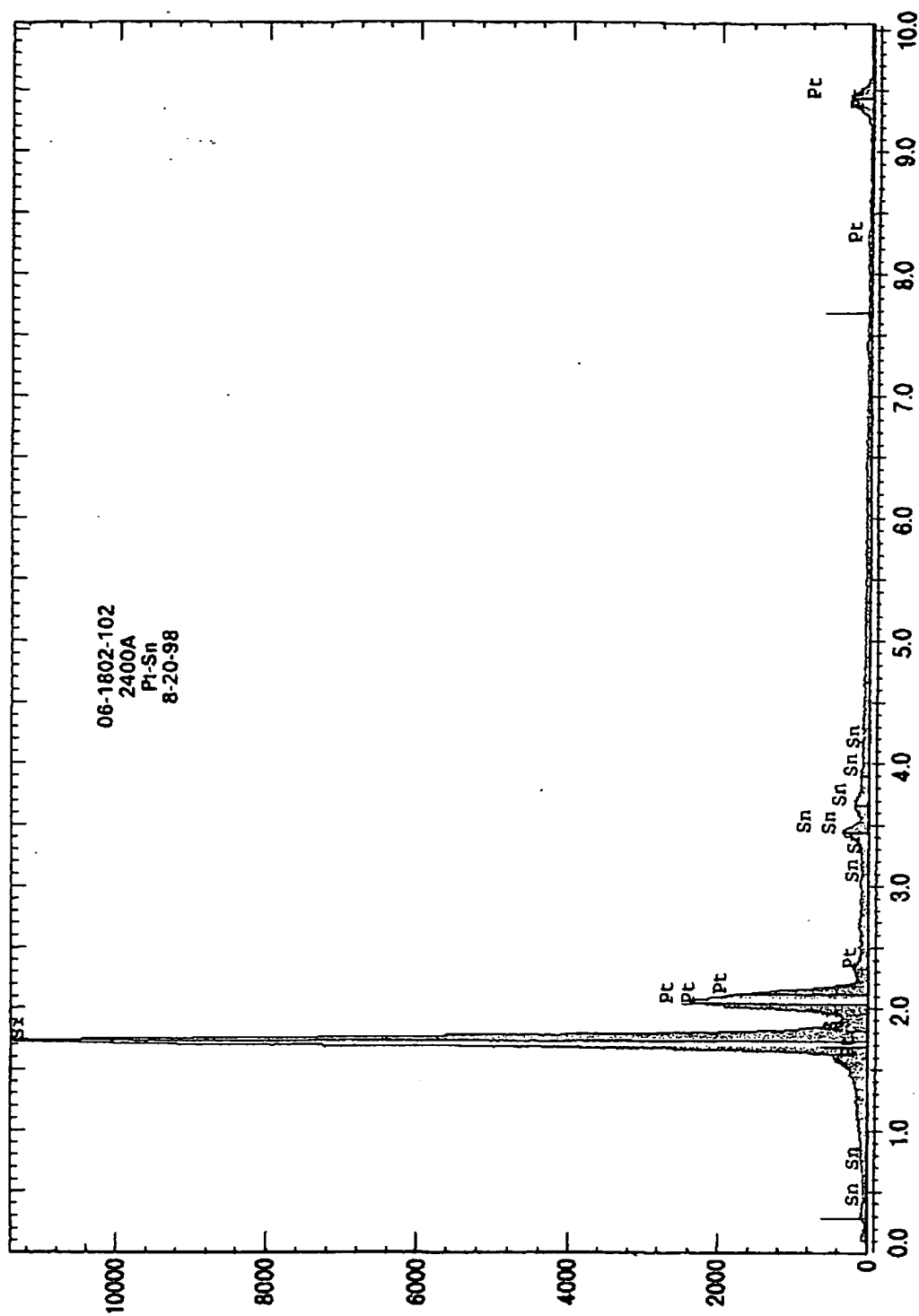
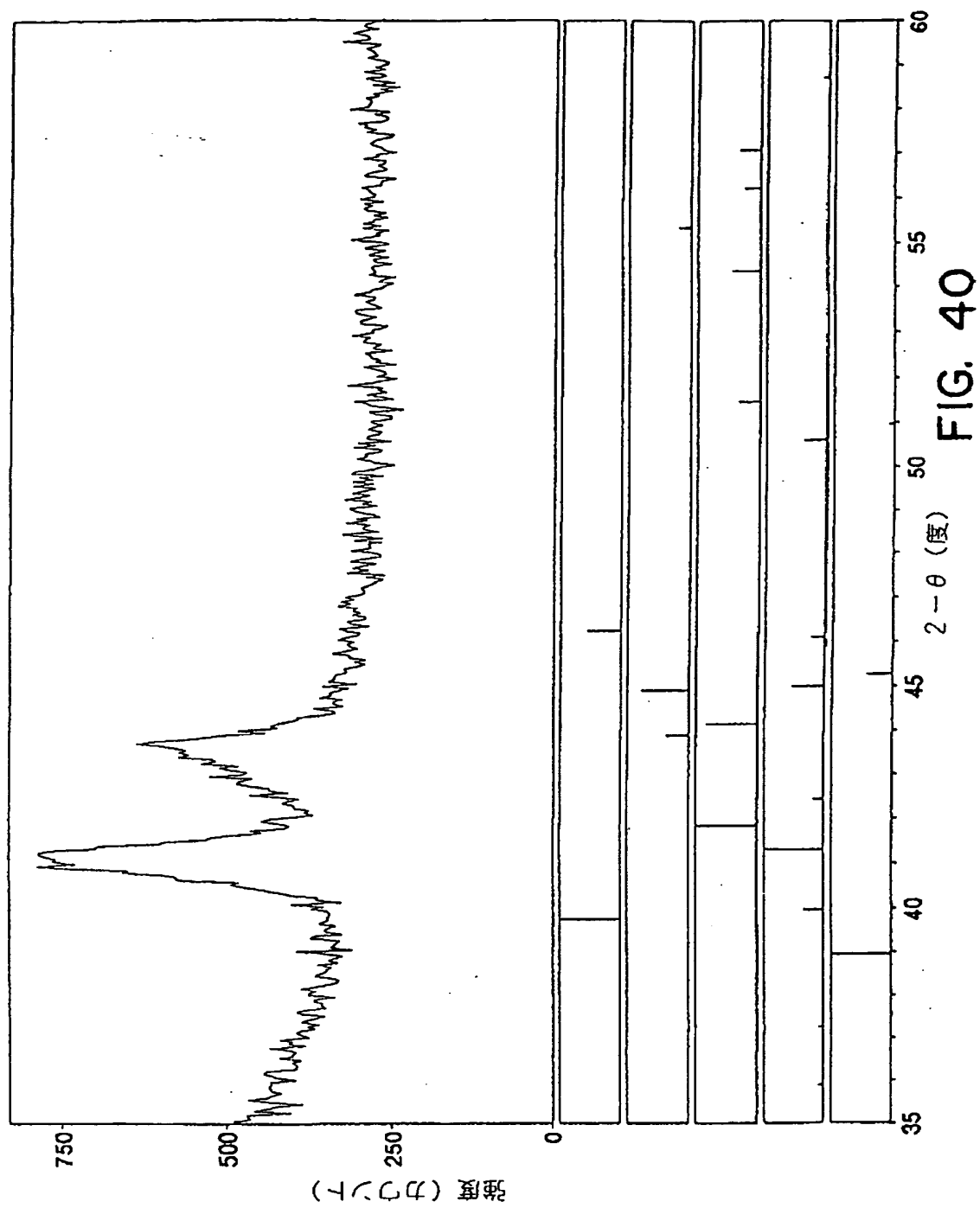
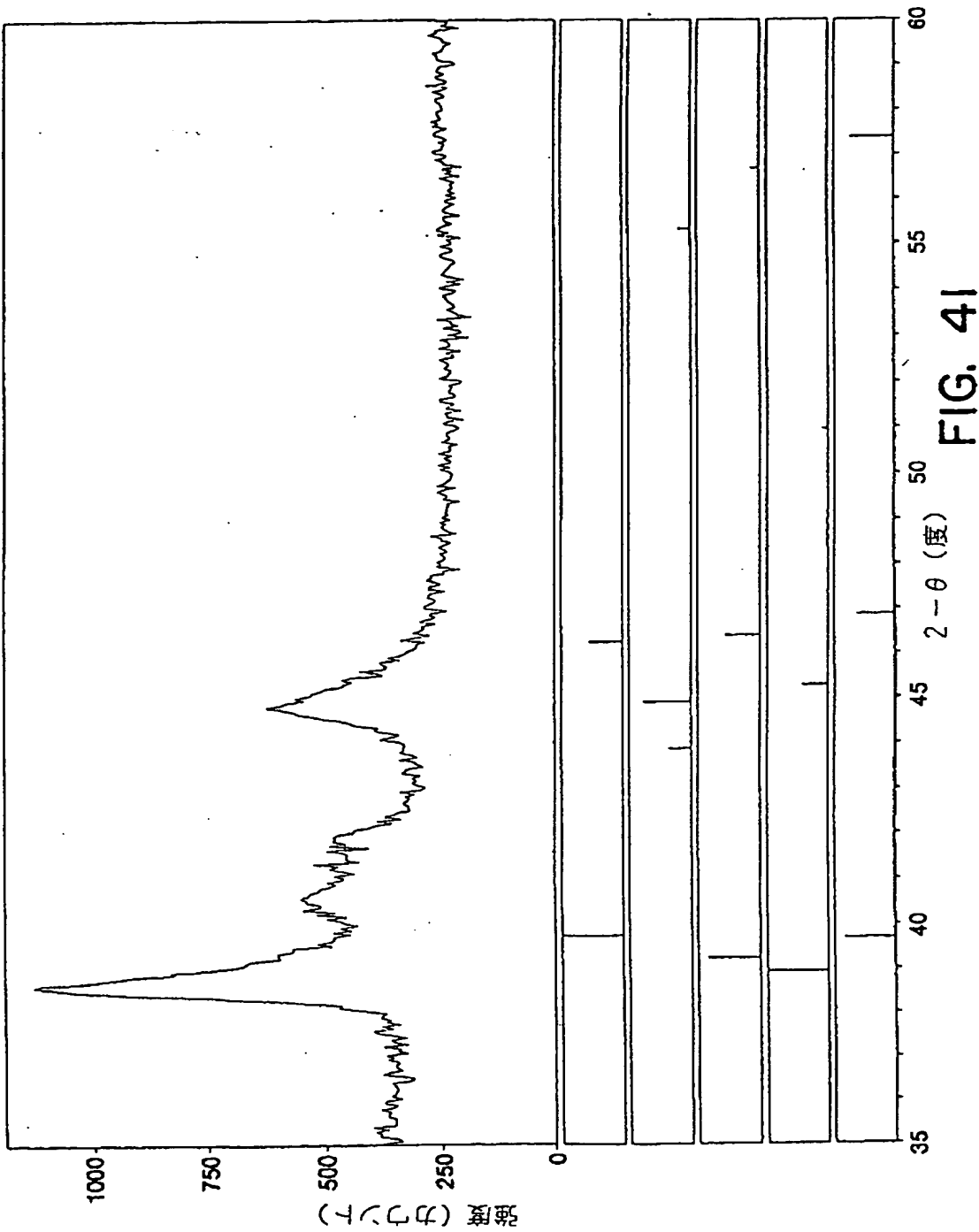


FIG. 39

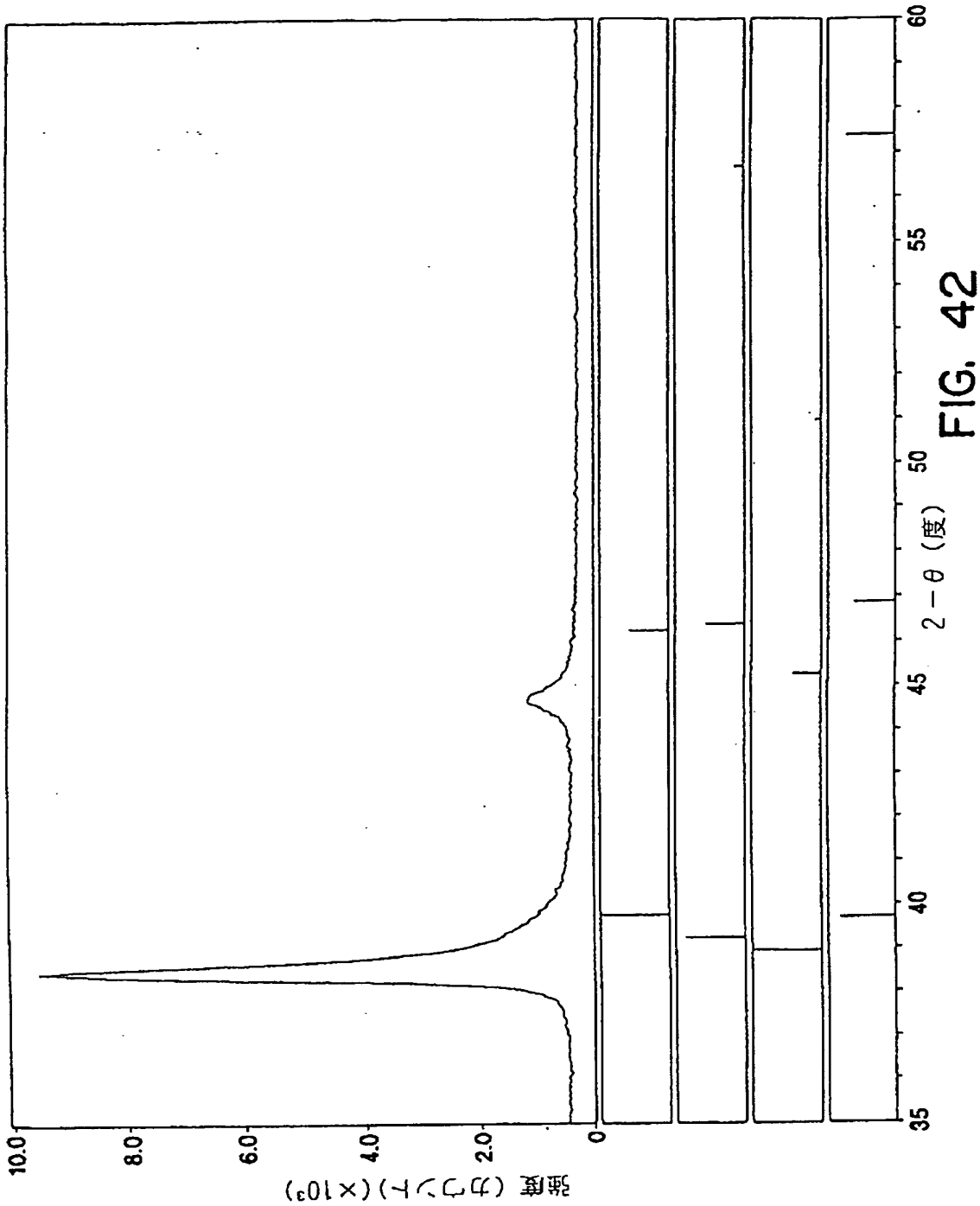
[Drawing 40]



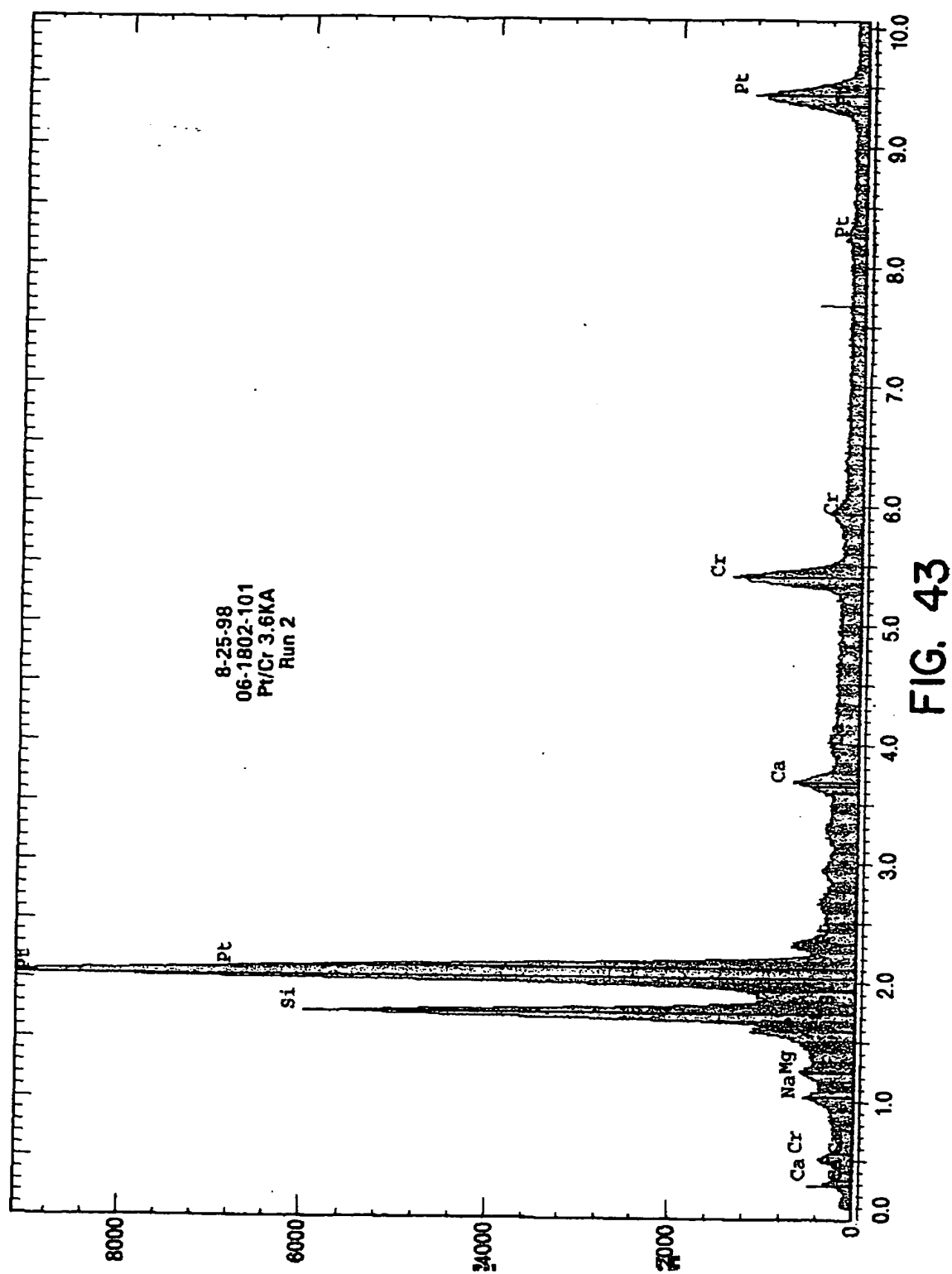
[Drawing 41]



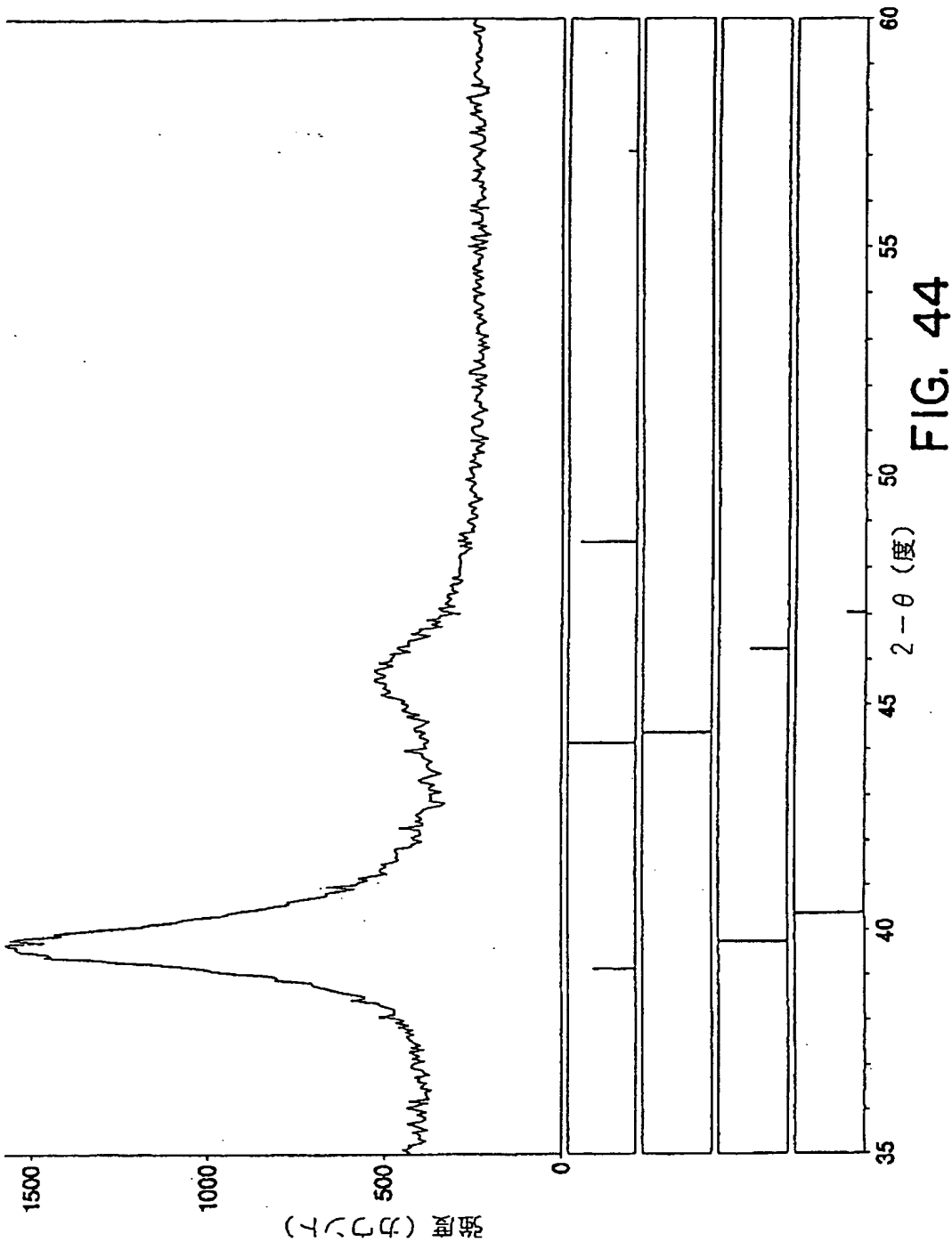
[Drawing 42]



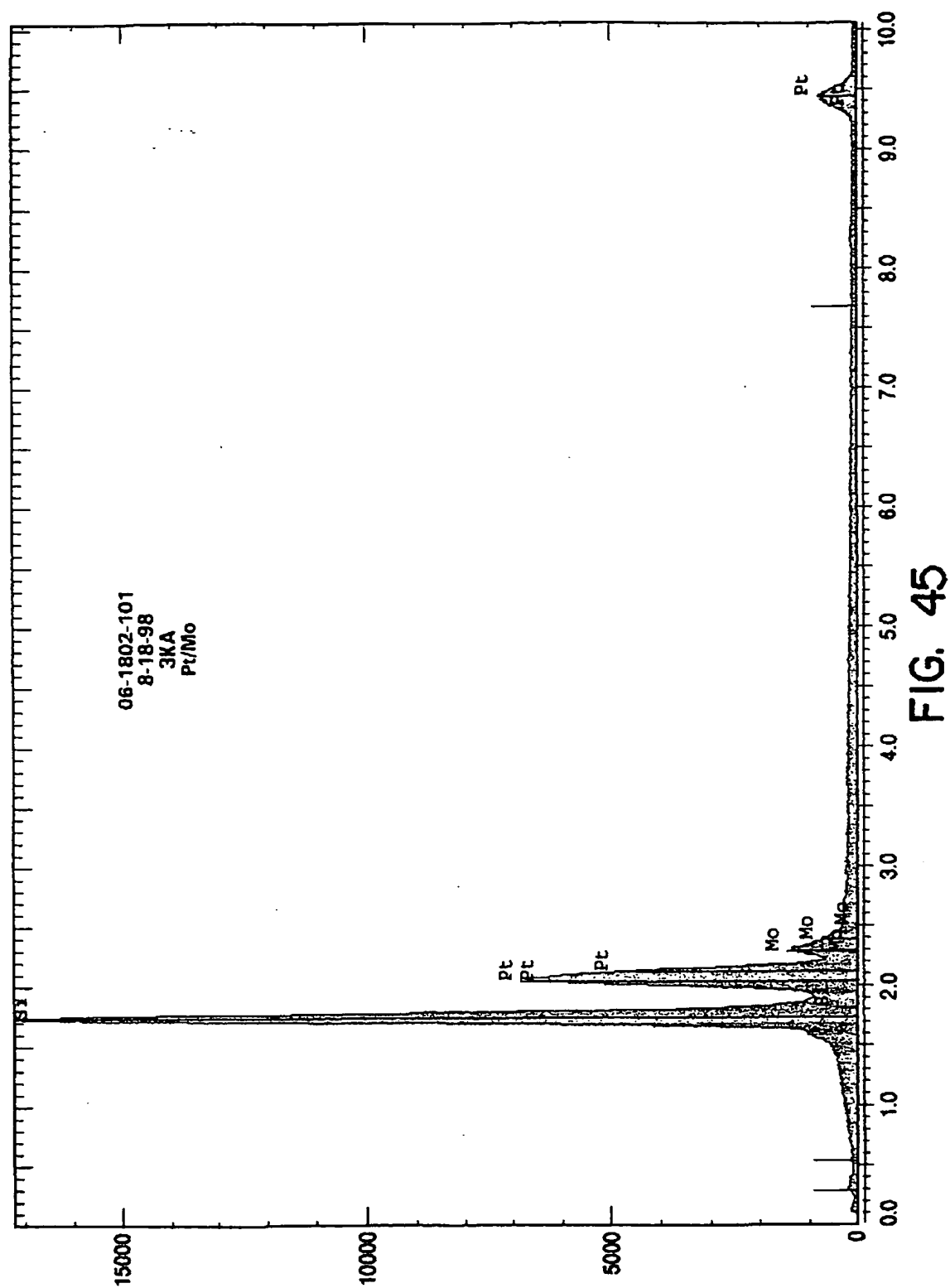
[Drawing 43]



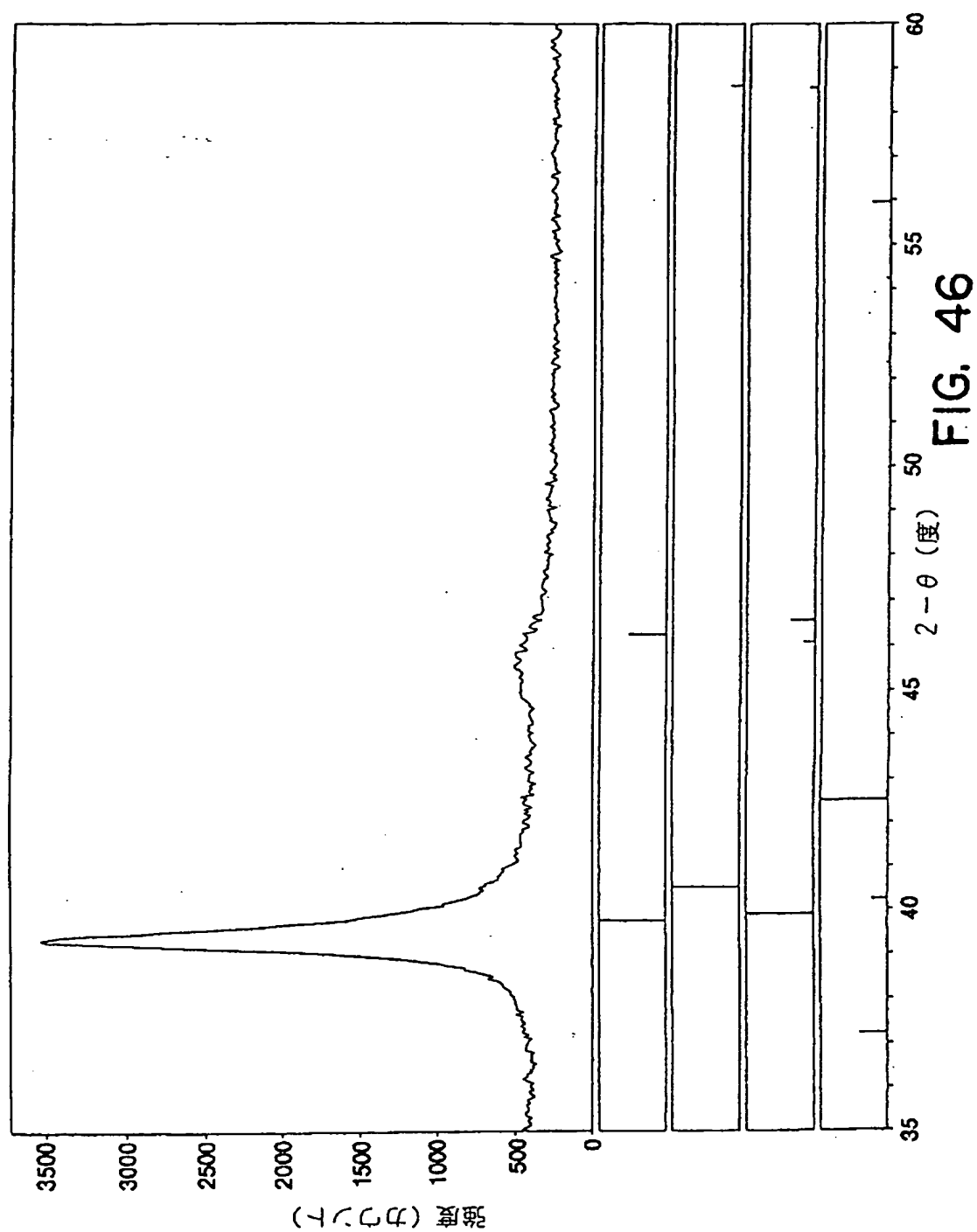
[Drawing 44]



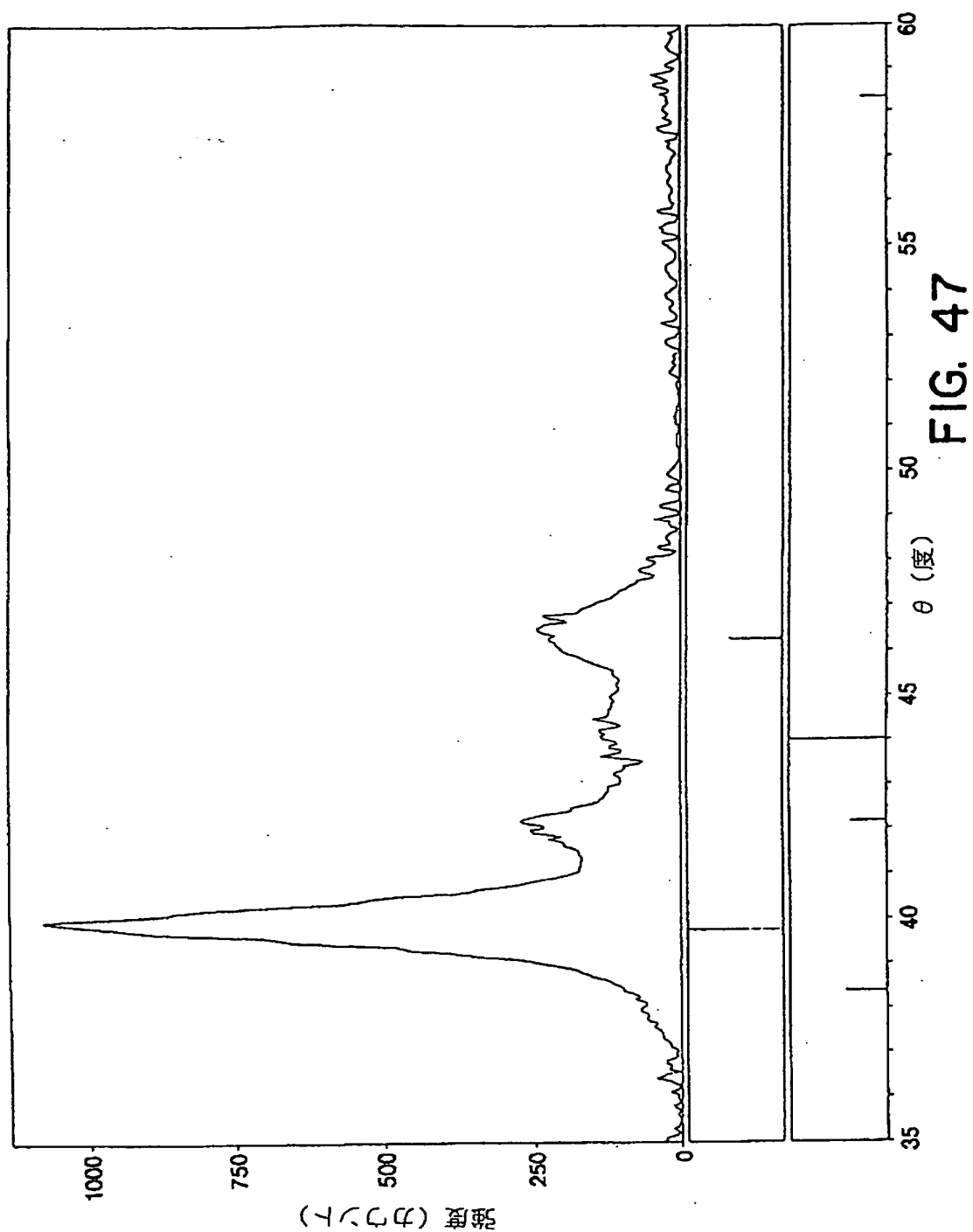
awing 45]



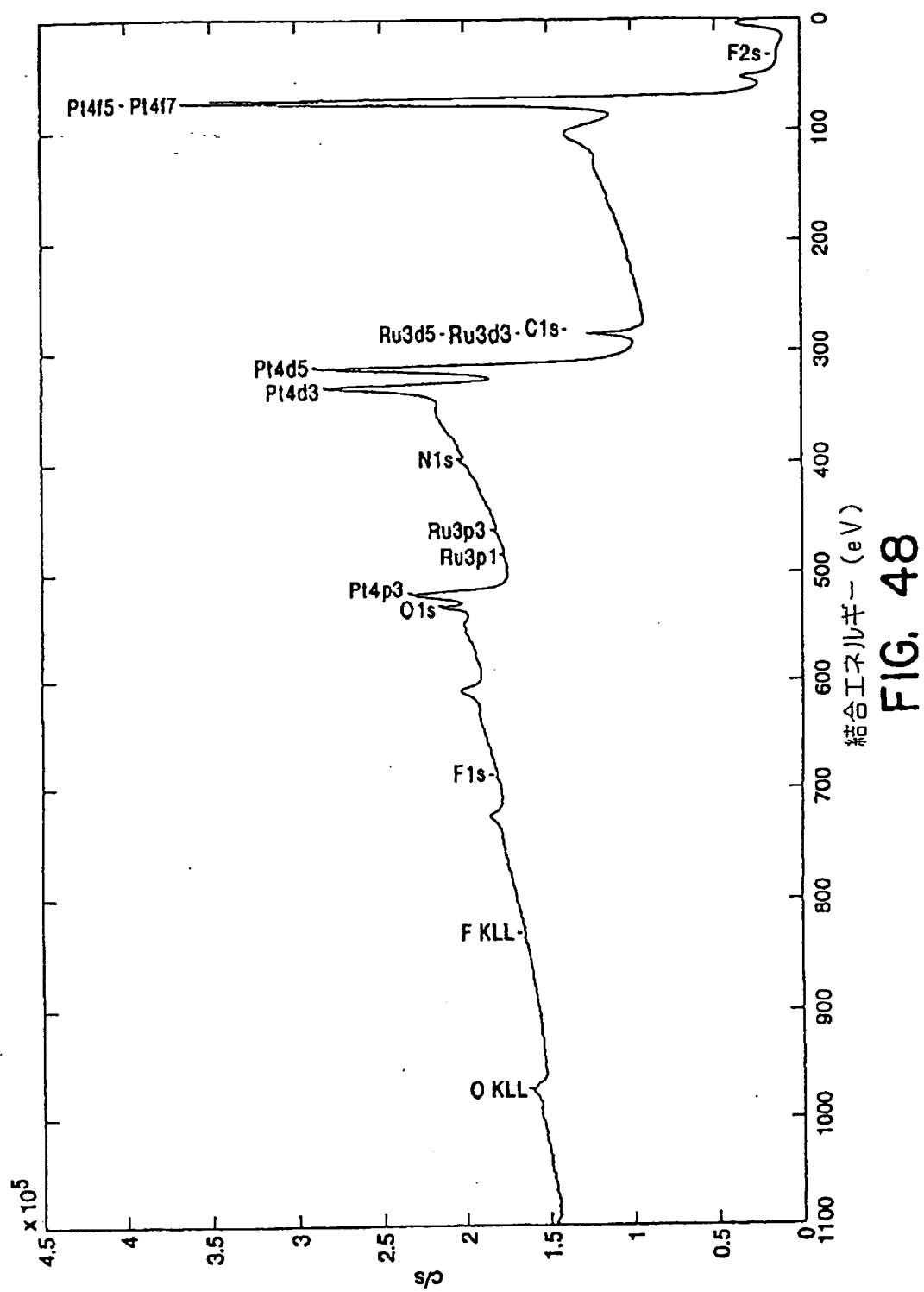
[Drawing 46]



[Drawing 47]



[Drawing 48]



[Drawing 49]

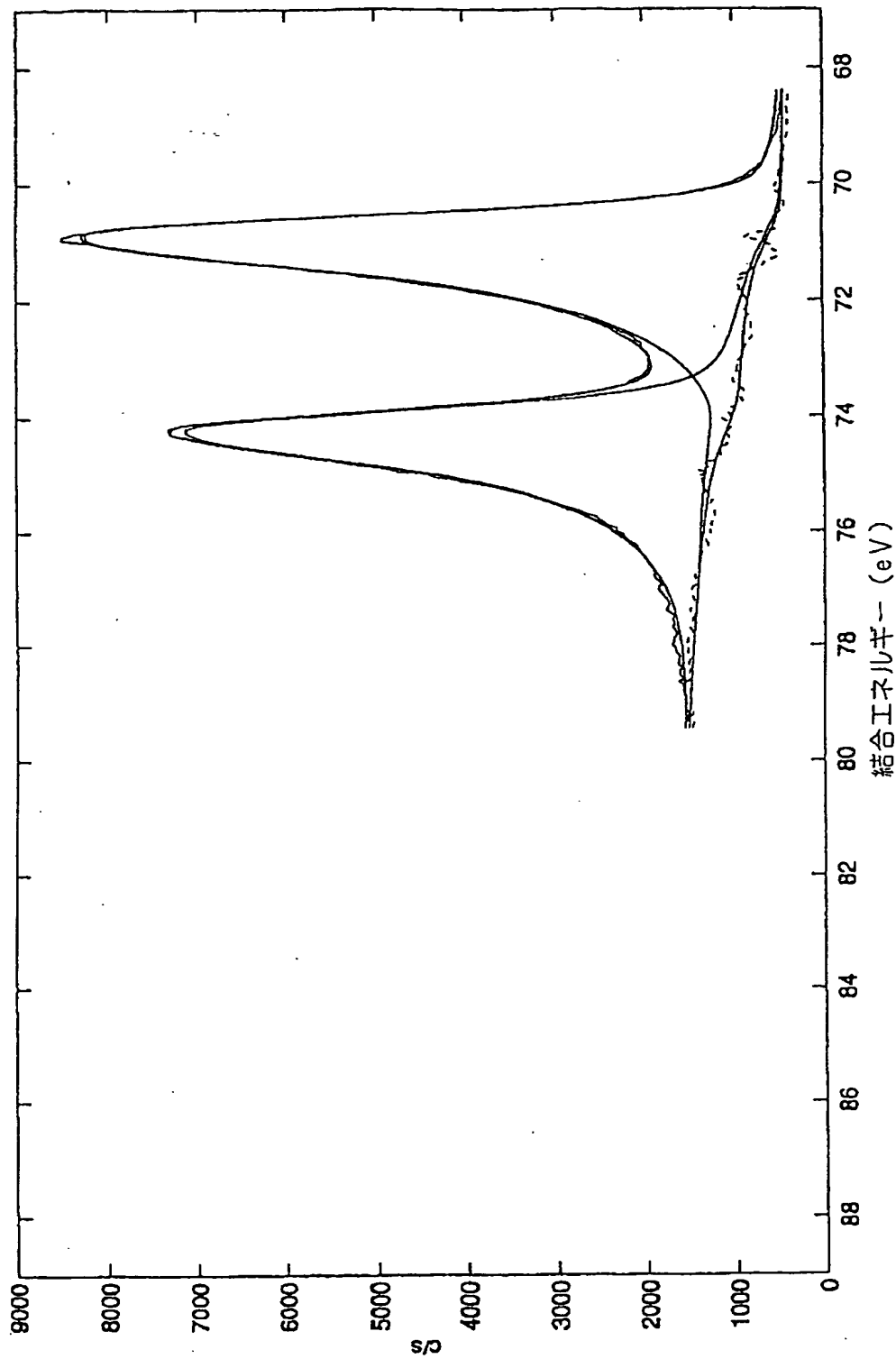
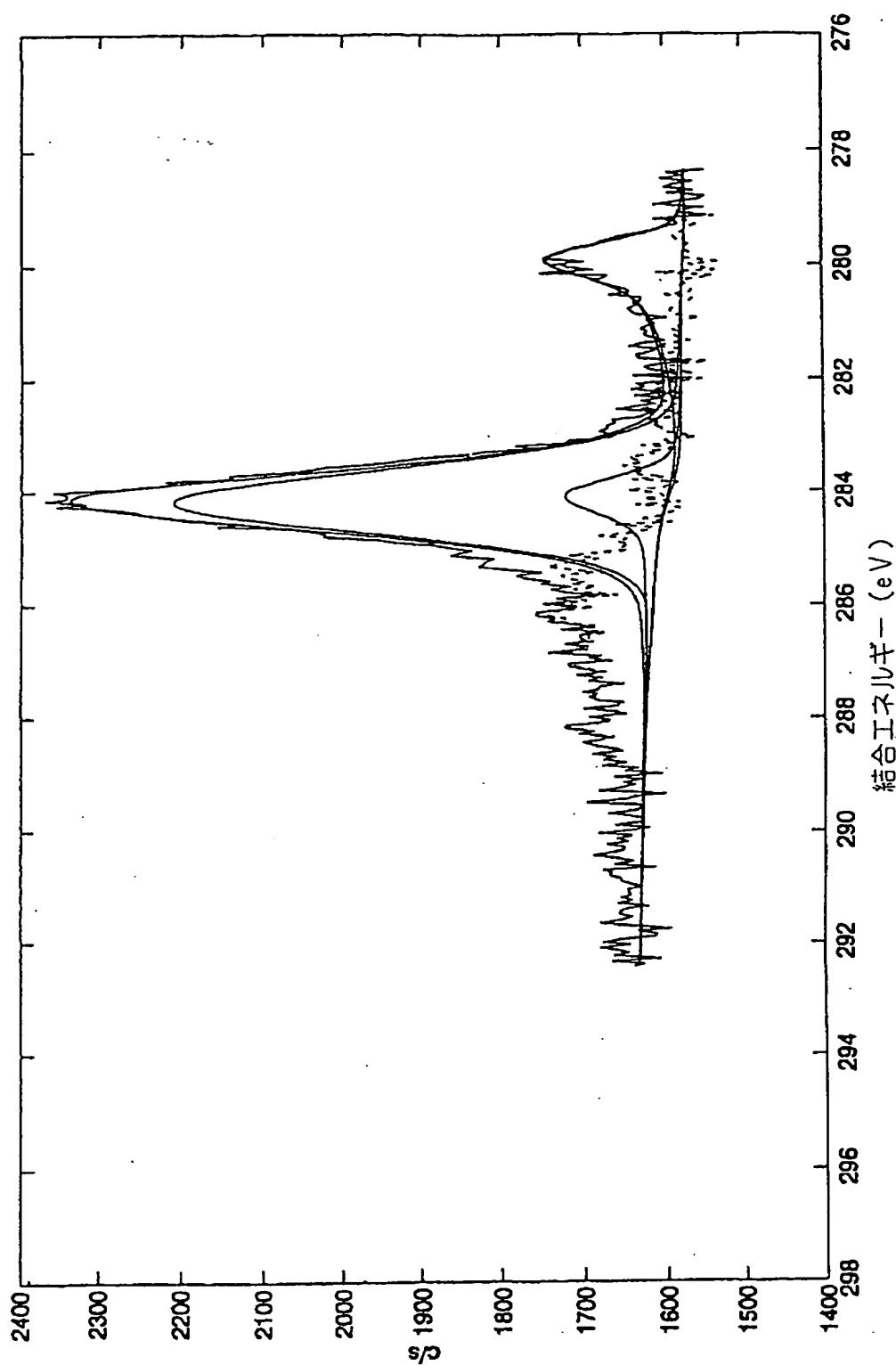


FIG. 49

[Drawing 50]



結合エネルギー (eV)

FIG. 50

[Drawing 51]

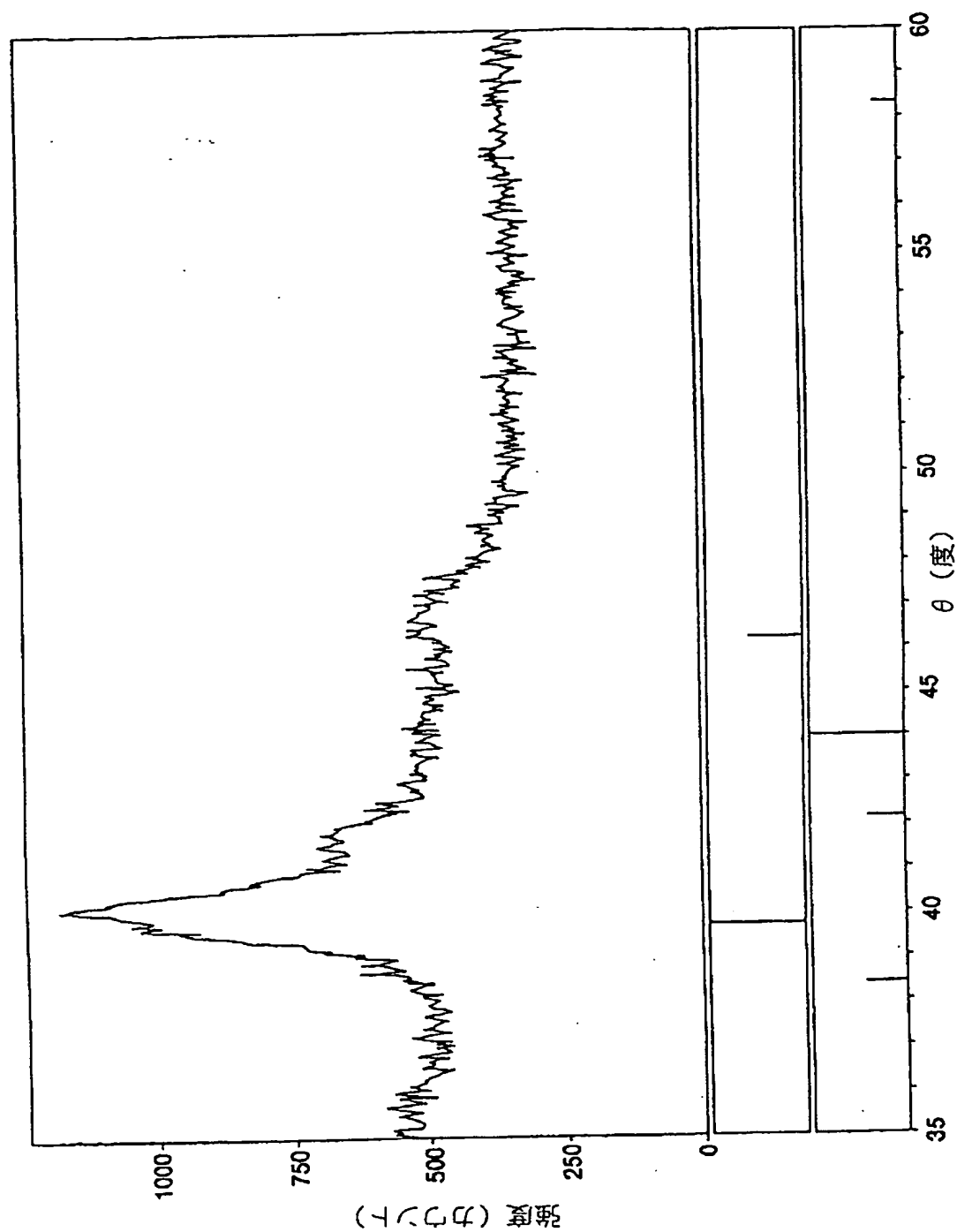


FIG. 51

[Drawing 52]

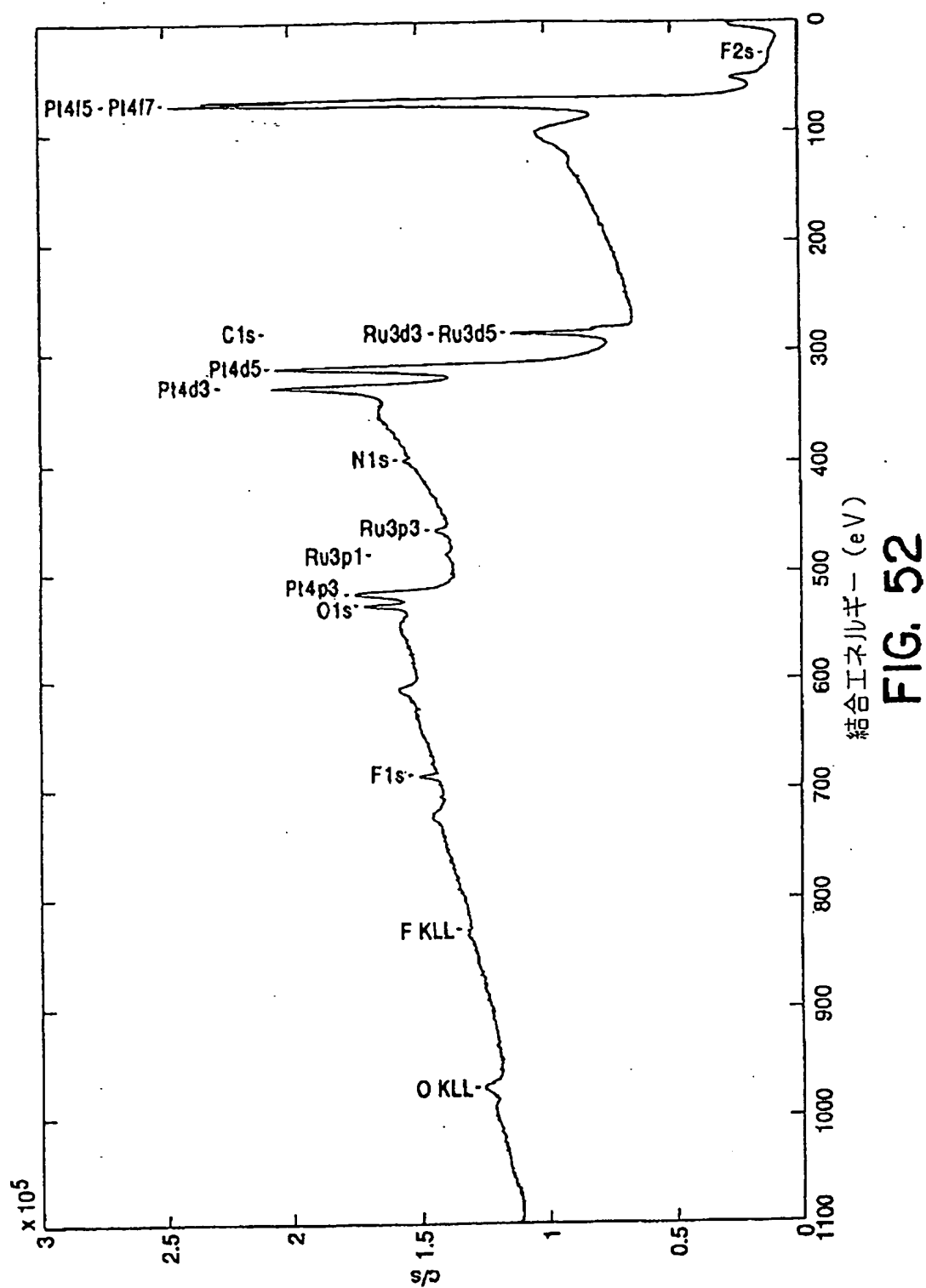


FIG. 52

[Drawing 53]

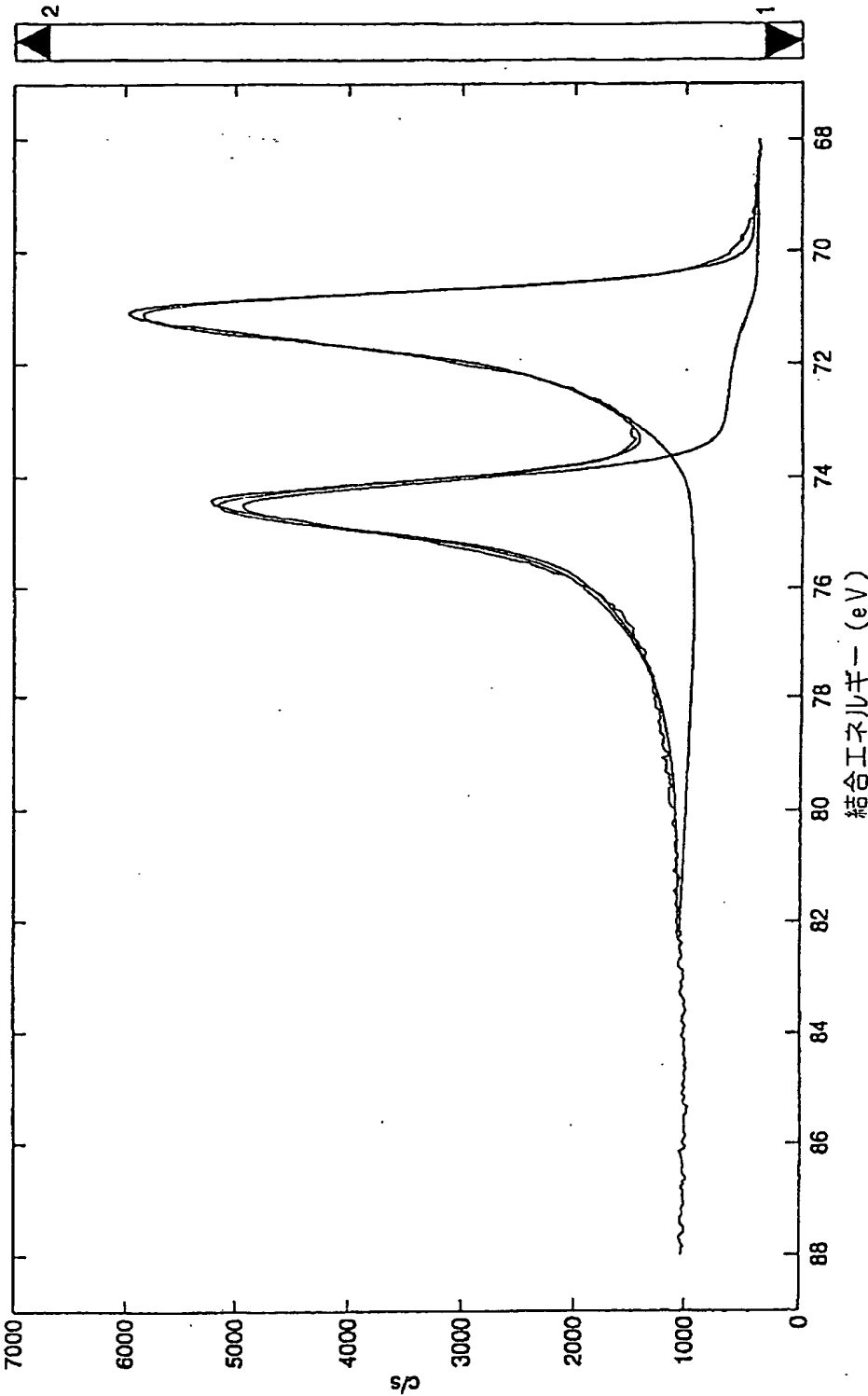


FIG. 53

[Drawing 54]

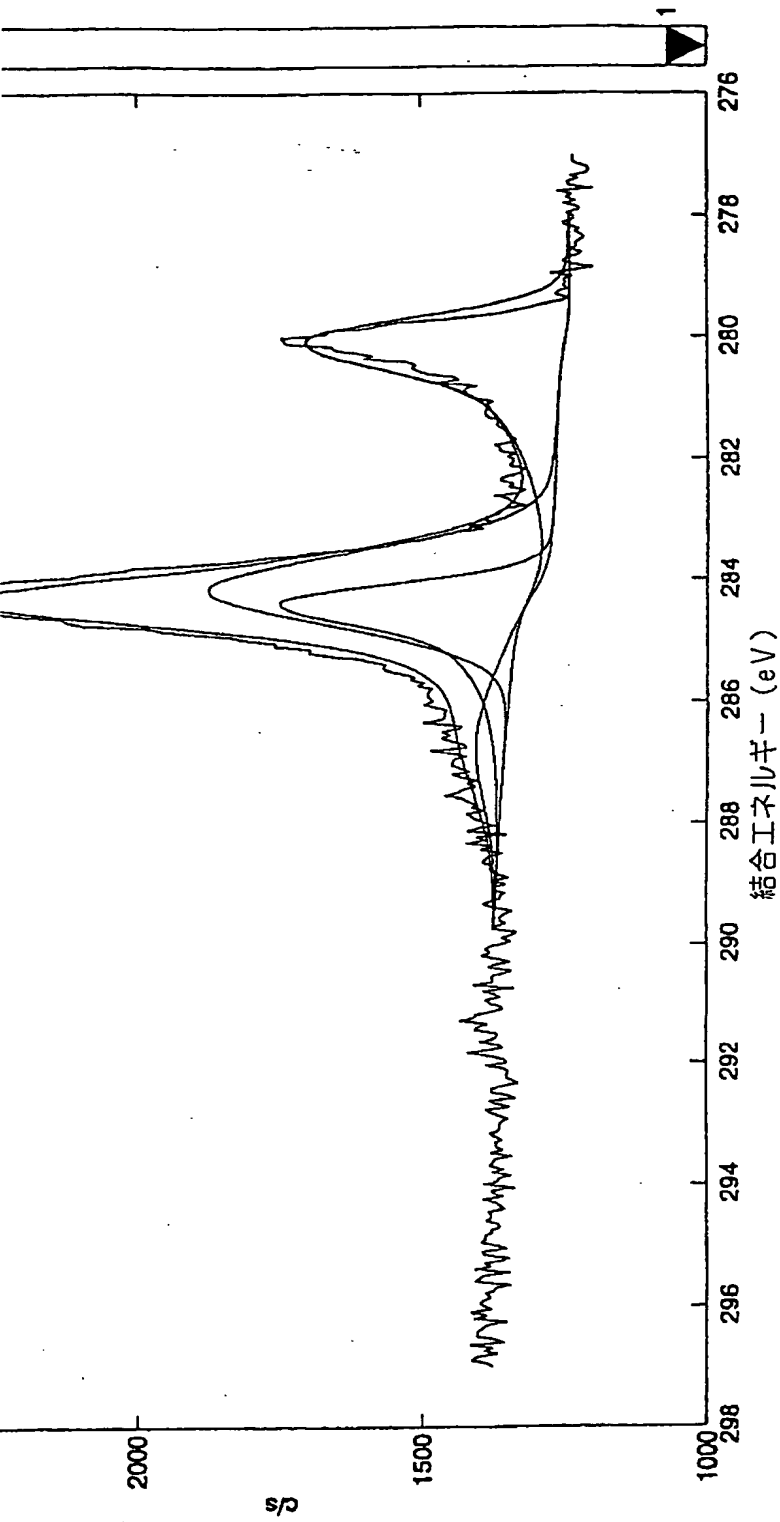
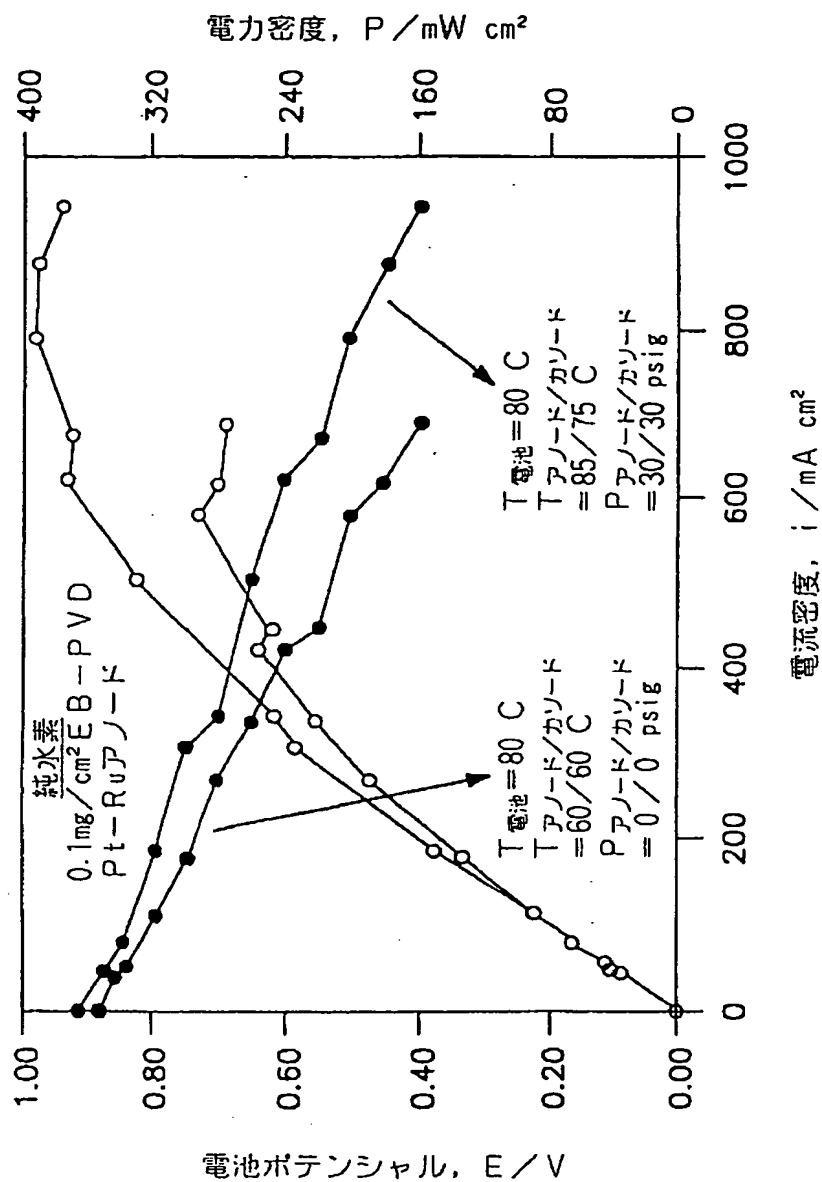


FIG. 54

5]



実験用Gore MEA
ELATガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
25 μm イオノマー (950EW)
Fアノード/カソード = 1.2/3.5 x 化学量

FIG. 55

[Drawing 56]

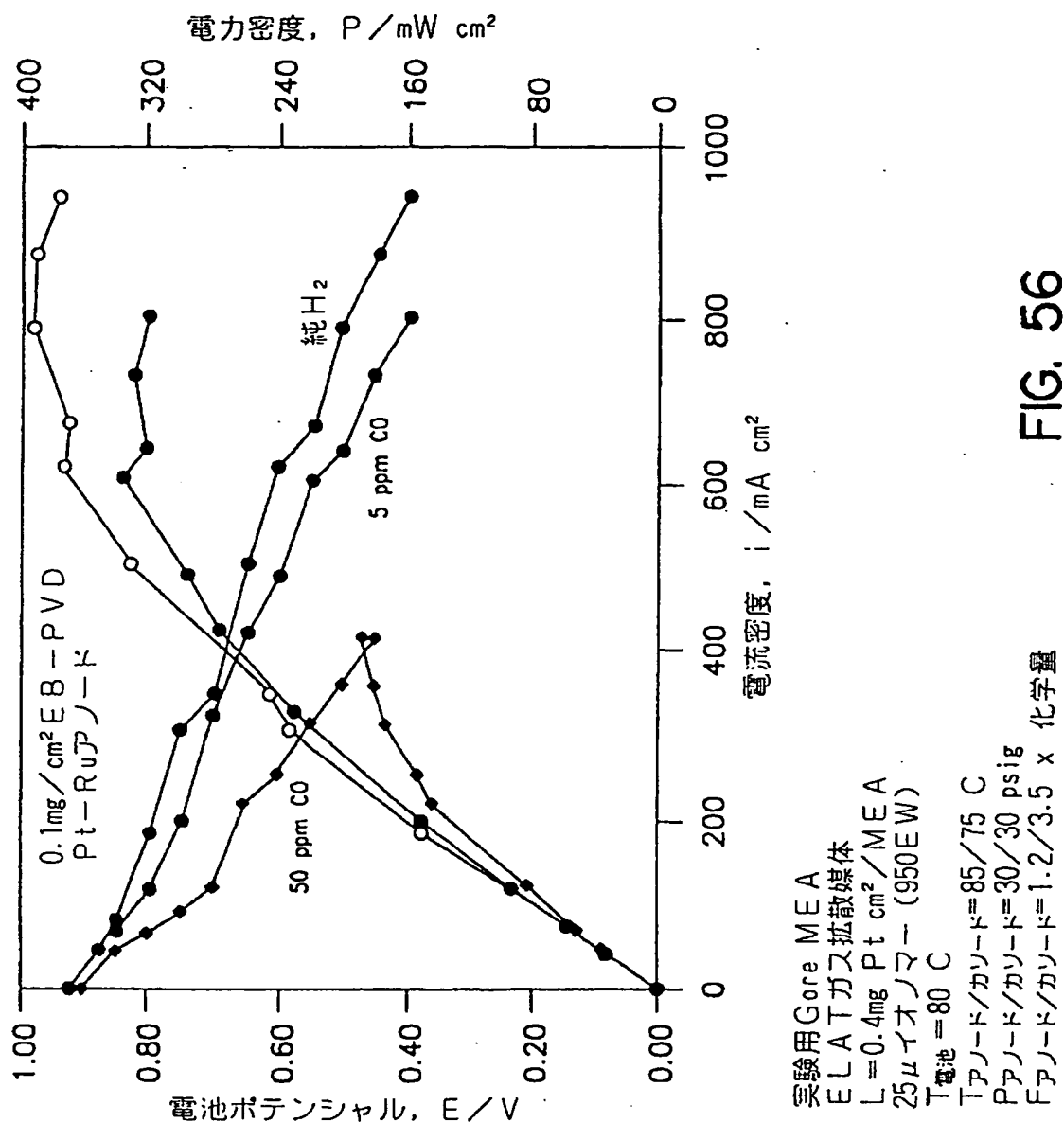


FIG. 56

[Drawing 57]

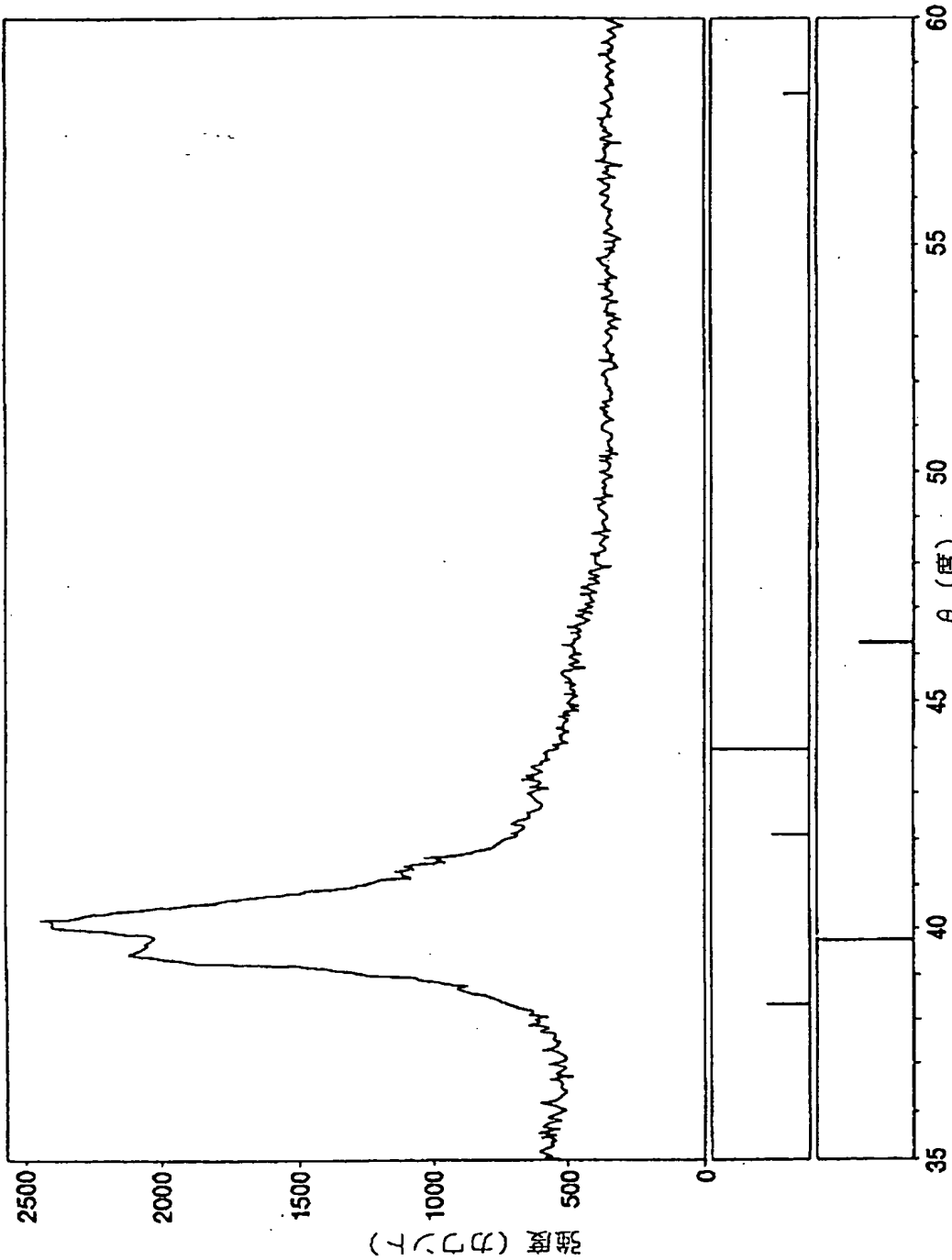


FIG. 57

[Drawing 58]

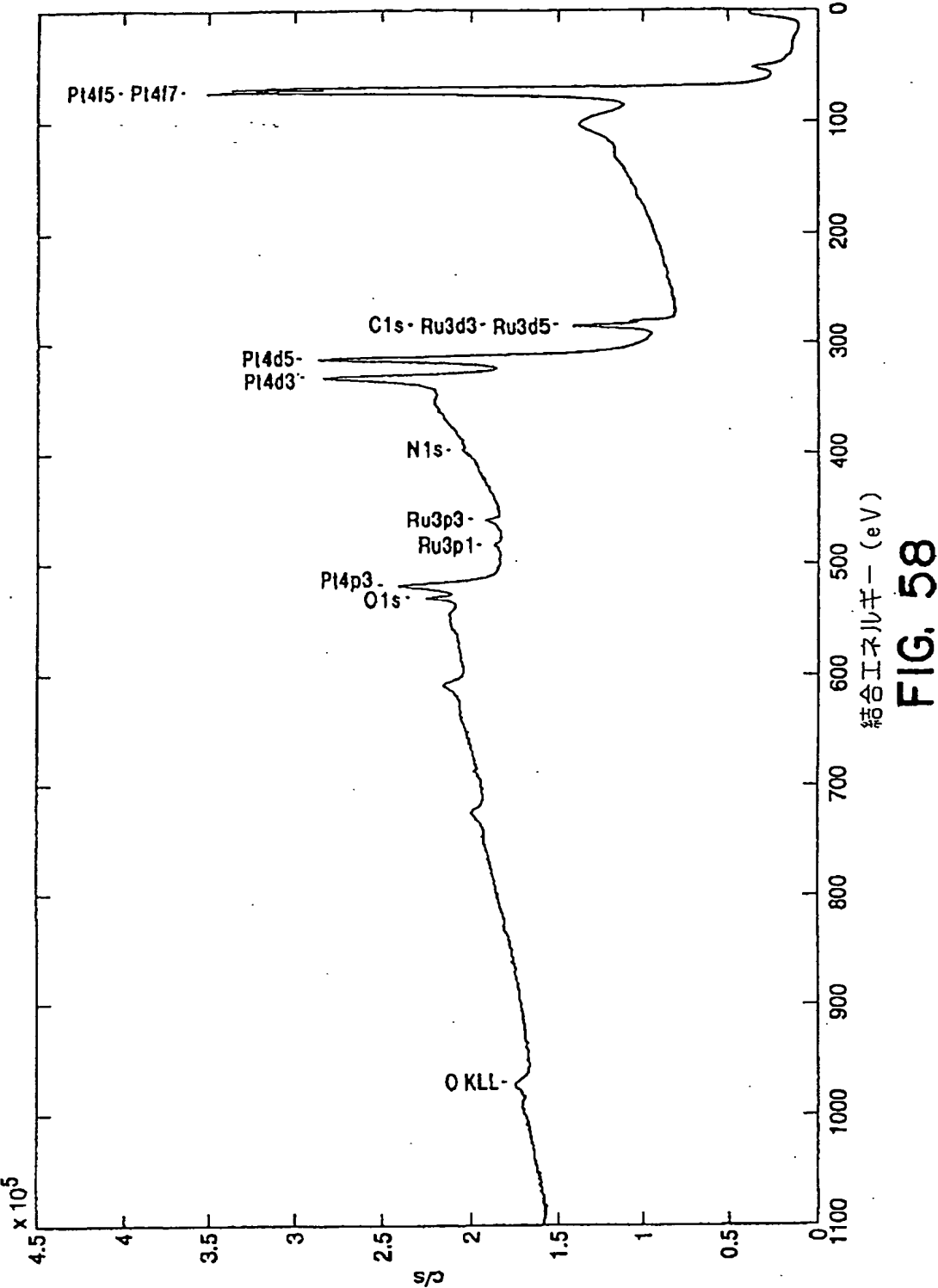


FIG. 58

[Drawing 59]

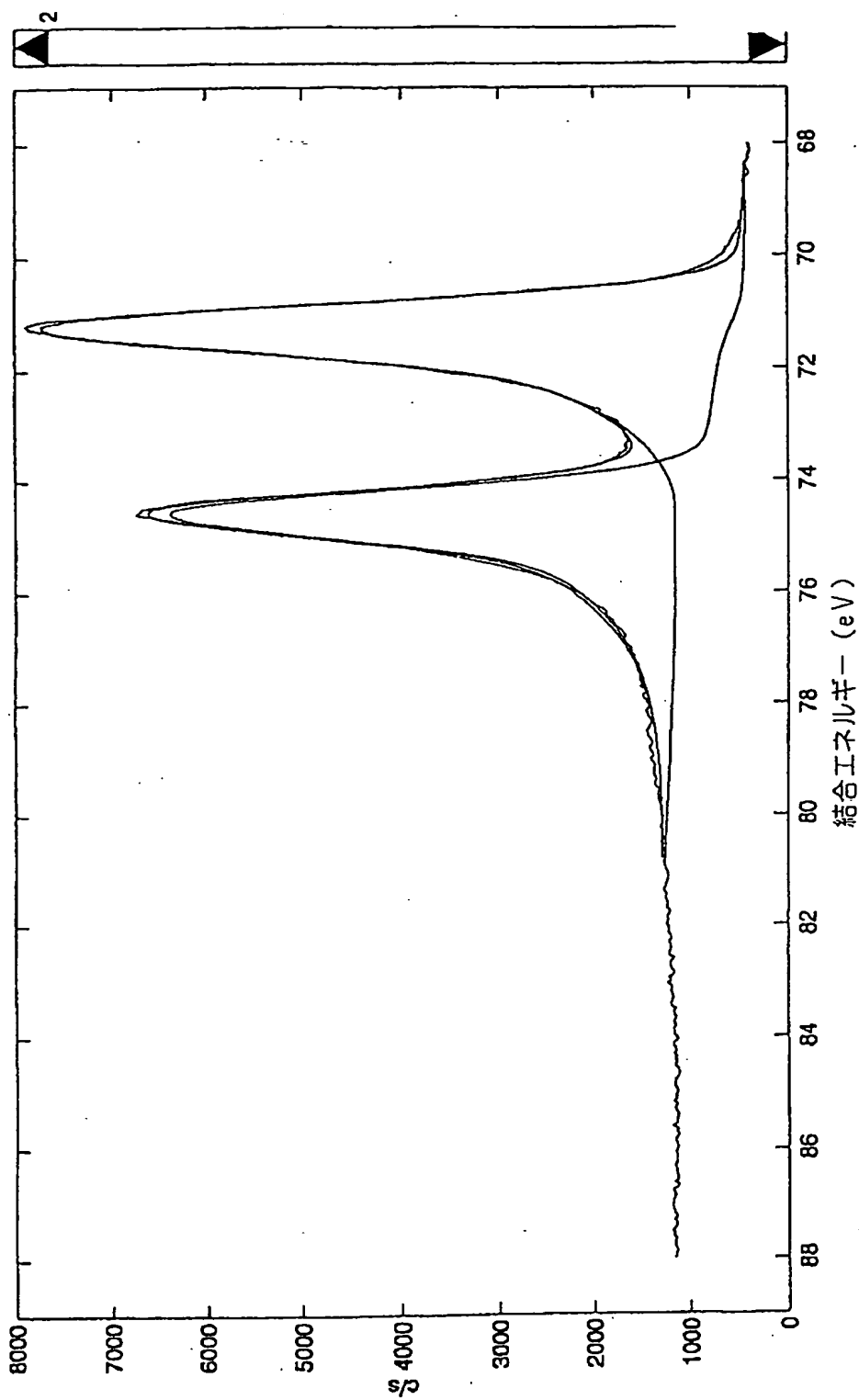
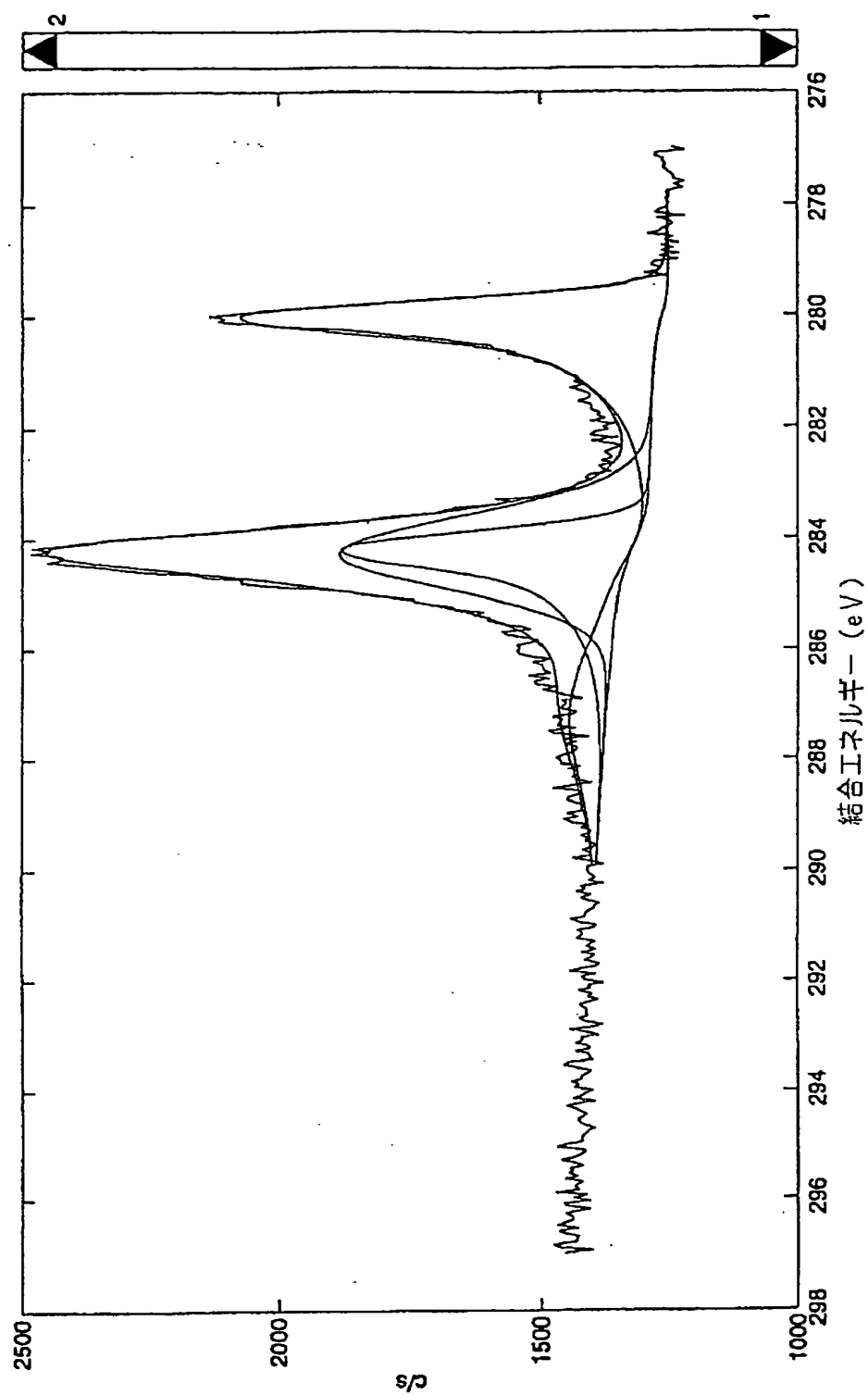


FIG. 59

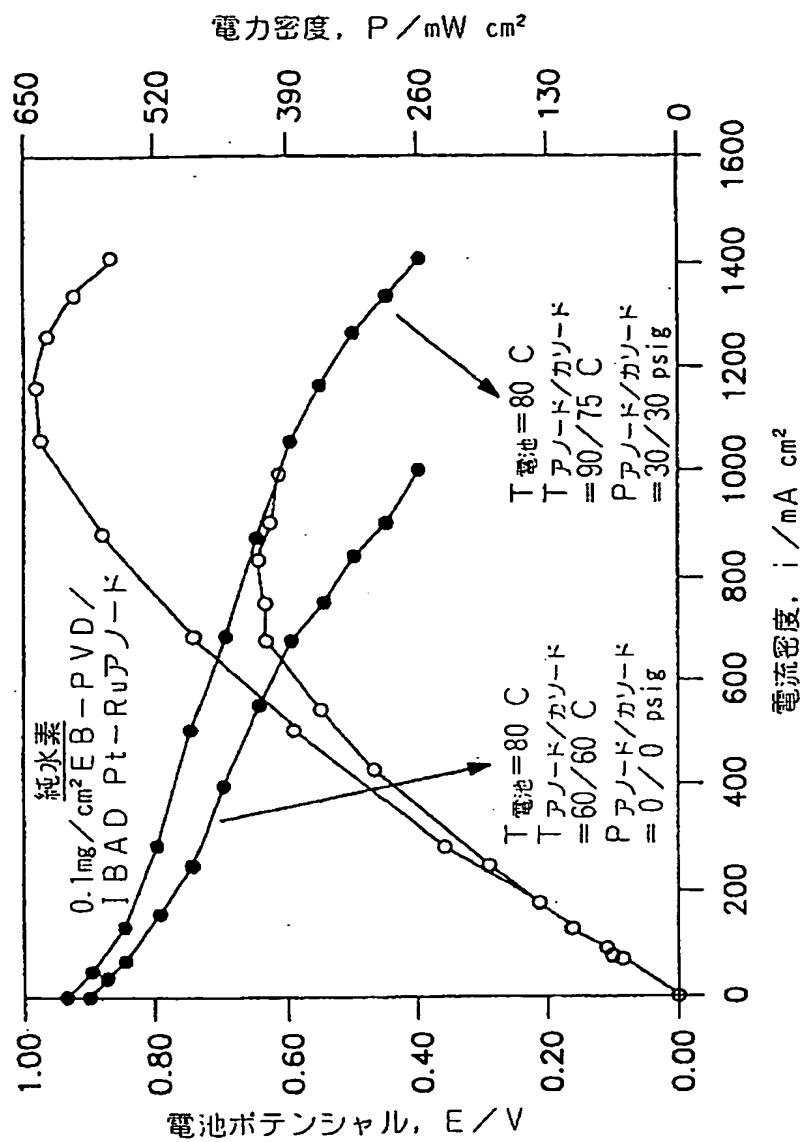
[Drawing 60]



結合エネルギー (eV)

FIG. 60

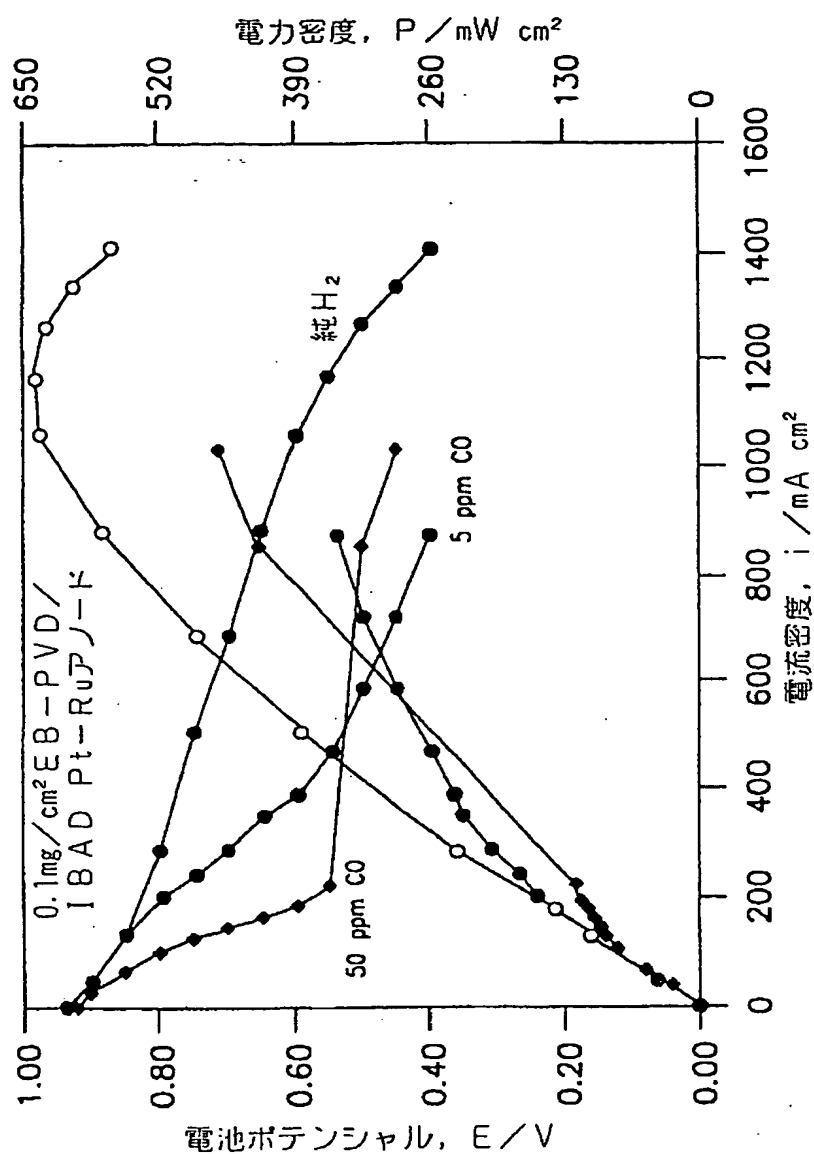
[Drawing 61]



実験用 Gore MEA
 ELA T ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 $25 \mu\text{イオノマー (950EW)}$
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 6I

[Drawing 62]



実験用 Gore MEA
 ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 $25 \mu\text{mol O}_2 / \text{min}$ (950 EW)
 $T_{\text{電池}} = 80^\circ \text{C}$
 $T_{\text{アノード/カソード}} = 90/75^\circ \text{C}$
 $P_{\text{アノード/カソード}} = 30/30 \text{ psig}$
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 62

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

[Procedure revision]

[Filing Date] January 9, Heisei 14 (2002. 1.9)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] It is electrode-film combination and is the following. :

[n at least one reagin diffusibility electronic conduction nature electrode and row which include first at least one metal [activity / in catalyst], and at least one ion conductivity polymer

[t is the combination which includes at least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode-film interface field, and include and put together at least one band where an interface field has the band thickness of about 3A - about 5,000A including second at least two different metal activity / in catalyst].

[Claim 2] Combination according to claim 1 whose band thickness is about 50A - about 1,500A.

[Claim 3] Combination according to claim 1 whose band thickness is about 150A - about 500A.

[Claim 4] Combination according to claim 1 these [whose] a band is the same metals including second at least one metal [activity / in catalyst] including first at least one metal [activity / in catalyst] for an electrode.

[Claim 5] Combination according to claim 1 these [whose] a band is not the same metals including second at least one metal [activity / in catalyst] including first at least one metal [activity / in catalyst] for an electrode.

[Claim 6] Combination according to claim 1 in which a band contains the second multilayer metal activity / in catalyst].

[Claim 7] Combination according to claim 1 whose electrode restoration of the first metal [activity / in catalyst] is about 0.02 mg/cm² - about 0.5 mg/cm².

[Claim 8] Combination according to claim 1 in which a band contains at least three different metals activity / in catalyst].

[Claim 9] Combination according to claim 1 in which a band contains platinum and a ruthenium.

[Claim 10] Combination according to claim 1 about which the film has the thickness of about 3 microns - about 75 microns.

[Claim 11] The number claim 1 publication whose film has less than about 30-micron thickness and a larger Gurley number than 10,000 seconds should put together.

[Claim 12] Combination according to claim 1 in which the film contains the porous polymer into which it sank by the fluoro ionomer.

[Claim 13] Combination according to claim 1 from which second at least two metal [activity / in catalyst] becomes an alloy mutually partially at least.

[Claim 14] Combination containing the porous polymer into which the film has the thickness of less than about 30 microns, and it has a larger Gurley number than 10,000 seconds, and sank by the fluoro ionomer according to claim 13.

[Claim 15] Combination according to claim 1 and the membrane electrode assembly which includes at least one additional different electrode in contact with the film.

[Claim 16] The fuel cell which includes at least one membrane electrode assembly according to claim 15.

[Claim 17] The transportation vehicle which includes at least one fuel cell according to claim 16.

[Claim 18] It is electrode-film combination and is the following. :

In at least one porous conductivity electrode and row which include first at least one metal [activity / in catalyst], and at least one ion conductivity polymer

At least one ion conductivity film in contact with the electrode which forms an electrode layer interface field

It is the combination to include, and include and put together at least one band where an interface field has band restoration of about 0.001 mg metal / cm² - about 0.7 mg metal / cm² including second at least two different metal [activity / in catalyst].

[Claim 19] The fuel electrode which includes that it is the fuel cell which includes at least one additional different electrode in contact with combination and the film according to claim 18, and band restoration is less than two 0.4 mg/cm.

[Claim 20] Combination according to claim 18 whose band is a vacuum evaporatio band.

[Claim 21] Combination according to claim 20 in which a band is vapor-deposited by physical vacuum evaporatio.

[Claim 22] Combination according to claim 20 in which a band is vapor-deposited by electron ray physical vacuum evaporatio.

[Claim 23] Combination according to claim 20 by which a band is vapor-deposited by ion beam auxiliary vacuum evaporatio.

[Claim 24] Combination according to claim 20 about which a band includes the continuation vacuum evaporatio band of a catalyst metal.

[Claim 25] Combination according to claim 20 in which a band is vapor-deposited by chemical vacuum evaporatio, physical vacuum evaporatio, and heat vacuum evaporatio, cathode arc vacuum evaporatio, ion sputtering, ion beam auxiliary vacuum evaporatio, or jet vacuum evaporatio.

[Claim 26] Combination according to claim 18 whose catalyst-restoration of combination is less than [about 0.8 mg metal / cm², or it].

[Claim 27] Combination according to claim 18 whose catalyst-restoration of combination is less than [about 0.6 mg metal / cm², or it].

[Claim 28] Combination according to claim 18 whose film membranous thickness is less than [about 30 microns or it], and is air impermeability and whose band restoration is less than two 0.4 mg/cm.

[Claim 29] Combination according to claim 18 which furthermore includes at least one catalyst-ized gaseous diffusion medium.

[Translation done.]

Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs and poison resistance

Patent number: JP2003502829T

Publication date: 2003-01-21

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: **H01M8/10; H01M8/10;** (IPC1-7): H01M4/86; C23C14/14; H01M4/88; H01M4/90; H01M4/92; H01M4/96; H01M8/00; H01M8/02; H01M8/10

- european: H01M8/10B2

Application number: JP20010505094T 20000616

Priority number(s): US19990335718 19990618; WO2000US16645 20000616

Also published as:



WO0079630 (A3)

WO0079630 (A2)

EP1201002 (A3)

EP1201002 (A2)

US6300000 (B1)

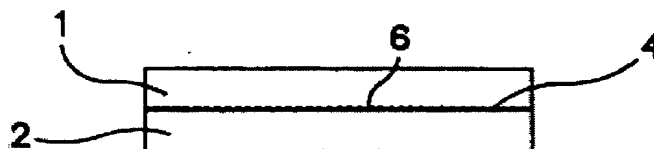
more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2003502829T

Abstract of corresponding document: **US6300000**

An electrode-membrane combination for use in a fuel cell and providing improved power outputs and resistance to poisoning. Multiple embodiments are described which generally involve use of a vapor deposited zone or layer of one or more catalytically active metals. Vapor deposition can be carried out by, for example, sputtering or physical vapor deposition.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2003-502829
(P2003-502829A)

(43) 公表日 平成15年1月21日 (2003.1.21)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マコ-ド (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	M 4 K 0 2 9
			B 5 H 0 1 8
C 2 3 C 14/14		C 2 3 C 14/14	5 H 0 2 6
			D
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全145頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-505094(P2001-505094)
(86) (22) 出願日 平成12年6月16日 (2000.6.16)
(85) 翻訳文提出日 平成13年12月18日 (2001.12.18)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 1 6 6 4 5
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 0 7 9 6 3 0
(87) 国際公開日 平成12年12月28日 (2000.12.28)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 3 3 5 , 7 1 8
(32) 優先日 平成11年6月18日 (1999.6.18)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ゴア エンタープライズ ホールディング
ス, インコーポレイティド
アメリカ合衆国, デラウェア 19714-
9206, ニューアーク, ポスト オフィス
ボックス 9206, ペーパー ミル ロード
551
(72) 発明者 カバルカ, カルロス
アメリカ合衆国, デラウェア 19702, ニ
ューアーク, オールド バルティモア パ
イク 1201
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

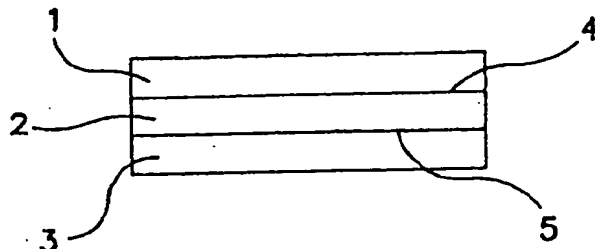
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 出力および耐被毒性改善を伴う燃料電池膜電極アセンブリー

(57) 【要約】

燃料電池に用いるための、そして改良型出力および耐被
毒性を提供する電極-膜組合せ。蒸着帯域または層ある
いは1つ又はそれ以上の触媒的に活性な金属の使用を一
般的に包含する多数の実施態様が記載される。蒸着は、
例えばスパッタリングまたは物理的蒸着により実行され
得る。

z - 方向



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属および少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを包含する少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極、ならびに

電極-膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであり、界面領域が、少なくとも2つの異なる第二の触媒的に活性な金属を含み、約3オングストローム～約5,000オングストロームの帯域厚みを有する少なくとも1つの帯域を包含する組合せ。

【請求項2】 帯域厚が約50オングストローム～約1,500オングストロームである請求項1記載の組合せ。

【請求項3】 帯域厚が約150オングストローム～約500オングストロームである請求項1記載の組合せ。

【請求項4】 電極が少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属を含み、帯域が少なくとも1つの第二の触媒的に活性な金属を含み、これらが同一金属である請求項1記載の組合せ。

【請求項5】 電極が少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属を含み、帯域が少なくとも1つの第二の触媒的に活性な金属を含み、これらが同一金属でない請求項1記載の組合せ。

【請求項6】 帯域が多層の第二の触媒的に活性な金属を含む請求項1記載の組合せ。

【請求項7】 第一の触媒的に活性な金属の電極充填が約0.02 mg/cm²～約0.5 mg/cm²である請求項1記載の組合せ。

【請求項8】 帯域が少なくとも3つの異なる触媒的に活性な金属を含む請求項1記載の組合せ。

【請求項9】 帯域が白金およびルテニウムを含む請求項1記載の組合せ。

【請求項10】 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚みを有する請求項1記載の組合せ。

【請求項11】 膜が約30ミクロン未満の厚み、および10,000秒より大きい

Curley数を有する数請求項1記載の組合せ。

【請求項12】 膜がフルオロイオノマーで含浸された多孔性ポリマーを含む請求項1記載の組合せ。

【請求項13】 少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属が少なくとも部分的に互いに合金になる請求項1記載の組合せ。

【請求項14】 膜が約30ミクロン未満の厚みを有し、10,000秒より大きいCurley数を有し、そしてフルオロイオノマーで含浸された多孔性ポリマーを含む請求項13記載の組合せ。

【請求項15】 請求項1記載の組合せ、ならびに膜と接触する少なくとも1つの付加的な異なる電極を包含する膜電極アセンブリ。

【請求項16】 請求項15記載の少なくとも1つの膜電極アセンブリを包含する燃料電池。

【請求項17】 請求項16記載の少なくとも1つの燃料電池を包含する輸送車両。

【請求項18】 電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属および少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを包含する少なくとも1つの多孔性導電性電極、ならびに

電極膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであって、界面領域が、少なくとも2つの異なる第二の触媒的に活性な金属を含み、約0.001 ng金属/cm²～約0.7 ng金属/cm²の帯域充填を有する少なくとも1つの帯域を包含する組合せ。

【請求項19】 請求項18記載の組合せおよび膜と接触する少なくとも1つの付加的な異なる電極を包含する燃料電池であって、ならびに帯域充填が0.4 ng/cm²未満であることを包含する燃料電池。

【請求項20】 帯域が蒸着帯域である請求項18記載の組合せ。

【請求項21】 帯域が物理的蒸着により蒸着される請求項20記載の組合せ。

【請求項22】 帯域が電子線物理的蒸着により蒸着される請求項20記載の組合せ。

【請求項23】 帯域がイオンビーム補助蒸着で蒸着される請求項20記載の組合せ。

【請求項24】 帯域が触媒金属の連続蒸着帯域を包含する請求項20記載の組合せ。

【請求項25】 帯域が化学的蒸着、物理的蒸着、熱蒸着、陰極アーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム補助蒸着またはジェット蒸着により蒸着される請求項20記載の組合せ。

【請求項26】 組合せの触媒的充填が約0.8 ng金属/cm²またはそれ以下である請求項18記載の組合せ。

【請求項27】 組合せの触媒的充填が約0.6 ng金属/cm²またはそれ以下である請求項18記載の組合せ。

【請求項28】 膜の厚みが約30ミクロンまたはそれ以下であり、膜が空気不透過性であり、そして帯域充填が0.4 ng/cm²未満である請求項18記載の組合せ。

【請求項29】 さらに少なくとも1つの触媒化ガス拡散媒体を包含する請求項18記載の組合せ。

【請求項30】 電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極であって、この場合、第一の触媒的に活性な金属を実質的に含有しない電極、ならびに

電極-膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであり、界面領域が、互いに異なる少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属から本質的に成り、約3オングストローム～約5,000オングストロームの帯域厚を有する少なくとも1つの帯域を包含する組合せ。

【請求項31】 電極が第一の触媒的に活性な金属を含有しない請求項30記載の組合せ。

【請求項32】 電極が少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを包含する請求項30記載の組合せ。

【請求項33】 電極が第一の触媒的に活性な金属を含有せず、イオン伝導性ポリマーを包含する請求項30記載の組合せ。

【請求項34】 帯域厚みが約50オングストローム～約1500オングストロームである請求項30記載の組合せ。

【請求項35】 帯域厚みが約50オングストローム～約1500オングストロームである請求項33の組合せ。

【請求項36】 帯域厚みが約150オングストローム～約500オングストロームである請求項30記載の組合せ。

【請求項37】 帯域厚みが約150オングストローム～約500オングストロームである請求項33記載の組合せ。

【請求項38】 電極が伝導性炭素および炭素のための少なくとも1つの疎水性結合剤ポリマーを包含する請求項30記載の組合せ。

【請求項39】 少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属が貴金属である請求項30記載の組合せ。

【請求項40】 少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属が互いに合金になる請求項30記載の組合せ。

【請求項41】 少なくとも1つの触媒化ガス拡散媒体をさらに包含する請求項30記載の組合せ。

【請求項42】 帯域が本質的に少なくとも3つの第二の触媒的に活性な金属から成る請求項30記載の組合せ。

【請求項43】 帯域が本質的に少なくとも4つの第二の触媒的に活性な金属からなる請求項30記載の組合せ。

【請求項44】 電極が少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを包含し、イオン伝導性膜が電極のイオン伝導性ポリマーと実質的に同一であるイオン伝導性ポリマーを含む請求項30記載の組合せ。

【請求項45】 電極が少なくとも1つの溶媒をさらに包含する請求項30記載の組合せ。

【請求項46】 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚みを有する請求項30記載の組合せ。

【請求項47】 膜が約30ミクロン未満の厚みおよび10,000秒より大きい α relax数 α relaxを有し、そして少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーで含浸された微孔

質ポリマーを含む請求項30記載の組合せ。

【請求項48】 微孔質ポリマーが延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンであり、そしてイオン伝導性ポリマーがペルフルオロイオノマーである請求項47記載の組合せ。

【請求項49】 電極が第一の触媒的に活性な金属を含有せず、イオン伝導性ポリマーを包含する、そして帯域厚みが約50オングストローム～約1,500オングストロームである請求項48記載の組合せ。

【請求項50】 電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極であって、この場合、第一の触媒的に活性な金属を実質的に含有しない電極、ならびに

電極-膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであり、界面領域が本質的に、互いに異なる少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属を含み、約0.001 ng金属/cm²～約0.7 ng金属/cm²の帯域充填を有する少なくとも1つの帯域から成る組合せ。

【請求項51】 帯域が蒸着帯域であり、そして帯域充填が0.01 ng/cm²～0.4 ng/cm²である請求項50記載の組合せ。

【請求項52】 帯域が物理的蒸着により蒸着される請求項50記載の組合せ。

【請求項53】 帯域が電子ビーム物理蒸着により蒸着される請求項50記載の組合せ。

【請求項54】 帯域がイオンビーム補助蒸着により蒸着される請求項50記載の組合せ。

【請求項55】 帯域が本質的に触媒性金属の連続蒸着帯域から成る請求項50記載の組合せ。

【請求項56】 帯域がスパッタリングにより蒸着される請求項50記載の組合せ。

【請求項57】 帯域が多数の独立スパッタリング標的の使用によるマグネトロンスパッタリングにより蒸着される請求項50記載の組合せ。

【請求項58】 帯域が化学蒸着、物理蒸着、熱蒸着、陰極アーク蒸着、イ

オンスパッタリング、イオンビーム補助蒸着またはジェット蒸着により蒸着される請求項50記載の組合せ。

【請求項59】 膜が約30ミクロン未満の厚みおよび10,000秒より大きいGuiley数を有する請求項50記載の組合せ。

【請求項60】 膜が少なくとも1つのイオン交換樹脂で含浸された少なくとも1つの微孔質ポリマーフィルムを含む請求項59の組合せ。

【請求項61】 電極が少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーをさらに含む請求項50記載の組合せ。

【請求項62】 電極が少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーをさらに含む請求項60記載の組合せ。

【請求項63】 電極のイオン伝導性ポリマーが膜-電極界面で電極を含浸する請求項61記載の組合せ。

【請求項64】 電極のイオン伝導性ポリマーが膜-電極界面で電極を含浸する請求項62記載の組合せ。

【請求項65】 少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属が互いに合金となり、そして帯域充填が0.3 ng/cm²未満である請求項50記載の組合せ。

【請求項66】 少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属が互いに合金になる請求項60記載の組合せ。

【請求項67】 少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属が互いに合金になる請求項64記載の組合せ。

【請求項68】 帯域が蒸着帯域である請求項67記載の組合せ。

【請求項69】 帯域が化学蒸着、物理蒸着、熱蒸着、陰極アーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム補助蒸着またはジェット蒸着により蒸着される請求項67記載の組合せ。

【請求項70】 組合せ中の貴金属が燃料電池触媒作用のために電極膜界面で実質的に濃縮される電極膜組合せを含み、その組合わせは本質的に(i)燃料電池反応体輸送を可能にし、少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーで表面濃厚化される少なくとも1つの電子伝導性電極、ならびに(ii)イオン伝導性ポリマーで濃厚化される電極表面で電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜

から成り、それにより電極膜界面領域を形成し、そこでは少なくとも2つの蒸着貴金属を含む蒸着層が界面領域で蒸着される、組合せ。

【請求項71】 層が、化学蒸着、物理蒸着、熱蒸着、陰極アーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム補助蒸着またはジェット蒸着により蒸着される請求項70記載の組合せ。

【請求項72】 層が金属の合金を含む請求項70記載の組合せ。

【請求項73】 層が多層の貴金属を含む請求項70記載の組合せ。

【請求項74】 層が多数の標的スパッタリングにより蒸着される請求項70記載の組合せ。

【請求項75】 層が約0.01 mg金属/cm²～約0.7 mg金属/cm²の層充填を有する請求項70記載の組合せ。

【請求項76】 層が約3オングストローム～約5,000オングストロームの層厚を有する請求項70記載の組合せ。

【請求項77】 層が約50オングストローム～約1,500オングストロームの層厚を有する請求項70記載の組合せ。

【請求項78】 層が約50オングストローム～約500オングストロームの層厚を有する請求項70記載の組合せ。

【請求項79】 電極が界面の層の貴金属以外の貴金属を実質的に含有しない請求項70記載の組合せ。

【請求項80】 膜が約30ミクロン未満の厚みおよび10,000秒より大きいCurlley数を有し、そしてイオノマーで含浸された延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンを含む請求項70記載の組合せ。

【請求項81】 層が少なくとも3つの蒸着貴金属を含む請求項70記載の組合せ。

【請求項82】 組合せ中のすべての貴金属が電極膜界面にある請求項70記載の組合せ。

【請求項83】 金属が別個のスパッタリング標的から蒸着される場合、層の金属がその場で少なくとも部分的に合金にされる請求項70記載の組合せ。

【請求項84】 濃厚化を提供するために電極へのイオン伝導性ポリマーの

含浸前に、そして膜および電極間の界面領域の形成前に、電極上に層が蒸着される請求項70記載の組合せ。

【請求項85】 2つの膜電極界面領域を形成するために固体ポリマー電極の一層を間に挟む2つの電極を包含する、被毒に対する耐性を強化した固体ポリマー電解質燃料電池中で用いるための膜電極アセンブリーであって、

固体ポリマー電極層が空気不透過性で、約75ミクロン未満の厚みを有し、

電極が本質的に、燃料電池操作中の耐被毒性を強化するために処方される少なくとも2つの貴金属の組成物から成る蒸着帯域で触媒されるアセンブリー。

【請求項86】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合は0.65またはそれ以下の、50 ppmのCOによる水素供給を施された場合には0.85またはそれ以下の0.6 Vでの耐被毒性λパラメーターを提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項87】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合は0.50またはそれ以下の、50 ppmのCOによる水素供給を施された場合には0.85またはそれ以下の0.6 Vでの耐被毒性λパラメーターを提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項88】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合は0.25またはそれ以下の、50 ppmのCOによる水素供給を施された場合には0.60またはそれ以下の0.6 Vでの耐被毒性λパラメーターを提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項89】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合に0.65またはそれ以下の0.6 Vでの耐被毒性λパラメーターを提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項90】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合に0.25またはそれ以下の0.6 Vでの耐被毒性λパラメーターを提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項91】 50 ppmのCOによる水素供給を施された場合に0.85またはそれ以下の0.6 Vでの耐被毒性λパラメーターを提供する請求項85記載のアセ

ンブリー。

【請求項92】 50 ppmのCOによる水素供給を施された場合に0.60またはそれ以下の0.6 Vでの耐被毒性λパラメーターを提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項93】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合は少なくとも3 50 mA/cm²の、50 ppmのCOによる水素供給を施された場合には少なくとも150 mA/cm²の0.6 Vでの電流密度を提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項94】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合は少なくとも4 50 mA/cm²の、50 ppmのCOによる水素供給を施された場合には少なくとも200 mA/cm²の0.6 Vでの電流密度を提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項95】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合は少なくとも5 00 mA/cm²の、50 ppmのCOによる水素供給を施された場合には少なくとも175 mA/cm²の0.6 Vでの電流密度を提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項96】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合に少なくとも3 50 mA/cm²の0.6 Vでの電流密度を提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項97】 5 ppmのCOによる水素供給を施された場合に少なくとも4 50 mA/cm²の0.6 Vでの電流密度を提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項98】 50 ppmのCOによる水素供給を施された場合に少なくとも150 mA/cm²の0.6 Vでの電流密度を提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項99】 50 ppmのCOによる水素供給を施された場合に少なくとも175 mA/cm²の0.6 Vでの電流密度を提供する請求項85記載のアセンブリー。

【請求項100】 請求項85記載の複数の膜電極アセンブリーを包含する燃料電池。

【請求項101】 請求項100記載の燃料電池を包含する輸送車両。

【請求項102】 以下の：

(i) 少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを含むが、しかし第一の触媒的に活性な金属を実質的に含有しない少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極、ならびに (ii) 少なくとも1つのイオン伝導性膜を含めたアセンブリー素子を提供し、

約3オングストローム～約5,000オングストロームの帯域厚を有する少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属から本質的に成る帯域を少なくとも1つのアセンブリ素子上に蒸着するが、そこで帯域蒸着が(i)アセンブリ素子上の直接蒸着、あるいは(ii)蒸着帯域が先ず基板上に蒸着され、次に基板からアセンブリ素子上に移されるアセンブリ素子上の間接蒸着であり、そして

任意にアセンブリ素子から膜電極アセンブリを集成する
過程の組合せにより調製される膜電極アセンブリ。

【請求項103】 集成過程をさらに包含する請求項102記載の膜電極アセンブリ。

【請求項104】 アセンブリ素子が膜である請求項102記載の膜電極アセンブリ。

【請求項105】 アセンブリ素子が電極である請求項102記載の膜電極アセンブリ。

【請求項106】 沈着が化学蒸着、物理蒸着、熱蒸着、陰極アーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム補助蒸着またはジェット蒸着である請求項102記載の膜電極アセンブリ。

【請求項107】 アセンブリがさらに少なくとも1つの触媒化ガス拡散媒体を含む請求項102記載の膜電極アセンブリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

産業上の利用分野

本発明は一般的に、出力改善を伴う燃料電池膜電極アセンブリーに関する。特にこれらの改良型アセンブリーは、電極中にも存在し得る触媒的に活性な金属の他に、膜-電極界面での1つ又はそれ以上の触媒的に活性な金属の比較的薄い帯域を特徴とする。

【0002】

発明の背景

燃料電池は、従来のエネルギー源に取って代わるものとして世界中で多大の商業的見込みを示し続けている。エネルギー不足がさらに深刻になり、環境的規制がさらに厳しくなり、そして新しい燃料電池用途が出現する場合、この商業的見込みは、成長し続けるに違いない。例えば、"FUEL CELLS", Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 11, PP. 1098-1121を参照されたい。際だって多数の自動車メーカーが、近い将来における燃料電池動力車の大量生産および小売り販売のための計画を発表したし、そして発表し続けている。

【0003】

しかしながら燃料電池技術の改良にもかかわらず、一般的に出力を増大し、初期コストを低減し、水管理を改良しそして操作寿命を延長することの痛切な必要性が長きに亘って存在している。特に重要な初期コスト低減は、燃料電池電極の貴金属含量を低減することにより、最も容易に達成され得る。しかしながらこのような低減は一般に、商業化努力を妨げる出力損失を引き起こす。それゆえ、これらのそしてその他の困難な妥協を解決するための新しい発見が必要とされる。

【0004】

異なる種類の燃料電池が存在するが、しかしそれらは各々、化学反応により電気エネルギーを生成する。「ポリマー電解質膜燃料電池 (PEMFC)」である重要さを増大しつつある一つの種類は、典型的には、2つの電子伝導性電極間に挟まれたイオン伝導性ポリマー膜から作製される膜電極アセンブリー (MEA) を包含する。電極は、伝導性であるうえに、触媒作用を提供する電極触媒層とも

関連する。商業的適用のために、多数のMEAは電子的に接続されて、燃料電池スタック（即ち「積み重ねられた」（“stacked”））を形成し得る。典型的PEMFCと関連する他の構成成分としては、ガス拡散媒体および集電装置が挙げられ、後者は、双極性分離器および流動場素子としても役立ち得る。PEMFCは、文献中でも検討されている。S. Srinivasan et al.; *J. Power Sources*; 29 (1990); pp. 367-387; および *Fuel Cell Systems*, L.J.M.J. Blomen and M.N. Mergwa (Ed.); Plenum Press; 1993; Chapter 11を参照されたい。

【0005】

典型的なPEMFCでは、水素ガスのような燃料は、一方の電極（アノード）で電極触媒的に酸化される。他方の電極（カソード）では、酸化剤、例えば酸素ガスは電極触媒的に還元される。正味反応は、膜により媒介される場合、電極間に起電力および外部電流の発生をもたらす。高温はこの反応を促すが、しかしPEMFCのますます重要になっている一つの利点は、低温（例えば80℃）が用いられ得る点である。燃料電池反応は一般に、遷移貴金属、一般に電極触媒層としてアノードおよびカソードの両方に存在する白金のような貴金属により触媒される。燃料電池はしばしば気体反応体の使用を伴って操作されるため、典型的電極は、多孔性表面もしくはその中で触媒的に活性な金属を有する多孔性物質（さらに一般的には反応体拡散物質）である。いくつかの場合には、触媒は、下層にある触媒にガスを拡散さ電池ポリマーにより薄く被覆され得る。金属は異なる形態学的形状であるが、しばしばそれは粒状または分散形状であり、炭素上に支持される。燃料電池性能は、触媒形態により得る。Poirier et al.; *J. Electrochemical Society*, vol. 141, no.2, February 1994, pp.425-430を参照されたい。

【0006】

反応がイオン伝導性膜、ガスおよび炭素支持触媒間の3相境界に局在すると考えられるため、燃料電池系は複雑である。この局在化のために、イオン伝導性物質の電極への付加は触媒のもっと良好な利用、ならびに膜との界面接触の改良をもたらし得る。しかしながら、付加的イオン導体は、特に過フッ素化導体が用いられる場合、特別コストを導入し得るし、そして電解質水管理の複雑さを増大し得るが、これらはすべて、商業化に対して重要である。それゆえ、イオン導体の

利用を改良する発見が必要とされる。

【0007】

高価な触媒金属の充填を最小限にするために、より小さい触媒粒子を用いる一般的な一つのアプローチが存在する。しかしながら長い操作継続時間は低触媒充填を達成するのが特に困難であり、触媒被毒が起こり得る。さらに、触媒粒子サイズは不安定で、アグロメレーションまたは焼結により増大され得る。それゆえ、触媒の利用ならびに触媒およびイオン導体の組合せを改良する発見も必要とされる。

【0008】

試みられたが成功したことがない網一つの一般的アプローチは、膜-電極界面で金属を濃縮することであった。例えば、Ticianelli et al.; Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry; Vol. 251 No. 2, September 23, 1988, pp. 275-295を参照されたい。例えば、単一金属触媒の500オングストロームの密な層は、ある種のガス拡散電極上にスパッタ化されたと報告されている。しかしながら、500オングストロームより薄いスパッタ化層は報告されなかったが、これはおそらくは均一な比較的薄い層の作製が難しいためであると思われる。さらに、触媒アプローチの濃縮は、他の種類の電極および蒸着法には適しておらず、水バランスを乱し得る。さらに、試験はしばしば商業的条件下で実行されない。触媒金属のすべてがスパッタ化フィルムの形態である電極に関して、特に不十分な性能が報告された。要するに、電極上の薄層といわれた触媒の単なる蒸着は商業的用途に適したMEAを保証せず、概して、産業は現実的に即したのものとしてこのアプローチを許容しなかったと認識される。例えば前記のSrinivasanの論文によれば、スパッタリングは、湿式化学蒸着法に比して、経済的に実行可能であり得ない。

【0009】

さらに別の方法が特許文献に記載されており、その例としては、以下のものが挙げられる：米国特許第3, 274, 029号、第3, 492, 163号、第3, 615, 948号、第3, 730, 774号、第4, 160, 856号、第4, 547, 437号、第4, 686, 158号、第4, 738, 904号、第4

、826、741号、第4、876、115号、第4、937、152号、第5、151、334号、第5、208、112号、第5、234、777号、第5、338、430号、第5、340、665号、第5、500、292号、第5、509、189号、第5、624、718号、第5、686、199号および第5、795、672号明細書。さらに、蒸着技術は、例えば、米国特許第4、931、152号、第5、068、126号、第5、192、523号および第5、296、274号に記載されている。

【0010】

多数の研究が燃料電池電極に集中してきたが、燃料電池膜に関する特に有意の開発は、米国特許第5、547、551号、第5、599、614号および第5、635、041号（Bahar等）に記載されている。商業的用途に関しては、膜設計は、燃料電池性能を最大にするために系統的アプローチに電極設計と統合される必要がある。商業化のために極めて重要である特性の組合せは、この統合アプローチなしに達成するのは難しい。

【0011】

最後に、商業化を起こし且つ妨げ得る別の問題は、反応体中の一酸化炭素（CO）のような不純物により引き起こされる触媒被毒である。例えば、水素燃料が炭化水素改質により生成される場合、COが同時発生され、これは、特に水素中のCO含量が100 ppmより低い値に除去される場合、除去に費用がかかる。被毒は、低触媒充填を有し、単一金属白金を用いるPEMFCにおいて特に問題である。他の問題を生じることなく被毒の問題を解決し、そして適切な妥協を提供する発見が必要とされる。

【0012】

CO被毒を緩和するための試みが報告されているが、しかしそれらは一般に成功しておらず、低下した電力を生じさせている。これらの試みのいくつかは、電極上での蒸着前に、他の遷移金属、例えばルテニウムを白金と混合することに焦点を合わせている。蒸着法としては、例えば湿潤インクおよび真空法が挙げられる。しかしながら、インク法は正確に制御するのが難しく、そしていくつかの真空法は、特に薄膜蒸着に関しては高価で扱いにくい。

【0013】

遷移金属触媒混合物を用いる方法は、例えば米国特許第4,430,391号、第4,487,818号、第5,296,274号、第5,395,704号および第5,786,026号で考察されている。さらに、Morita等は、RFスパッタリングによる平滑炭素基板上での金-白金二金属モデル触媒を記載する（"Anodic Oxidation of Methanol at a Gold-Modified Platinum Electrocatalyst Prepared By RF Sputtering on a Glassy Carbon Support," , *Electrochimica Acta*, vol. 36, No. 5/6, pp.947-951 (1991) 参照）。しかしながら、この論文は、二金属系と一致する結果および再現可能データを得る場合の問題点を報告する。さらにこの論文は、他の燃料酸化とは機械作用的に異なるメタノール酸化を記載しているだけである。それは、水素酸化および反応体拡散性（または多孔性）電極の使用を記載しない。触媒帯域の厚みは報告されていないが、1ミクロン未満の厚みが言及されている。合金は記載されておらず、RFスパッタリング以外の蒸着法は記載されていない。

【0014】

さらに、米国特許第5,750,013号は、微粒子金属層および多孔性導電層の真空蒸着交互層間に位置する真空蒸着イオン伝導性膜にもとづく膜電極アセンブリーを記載する。全膜電極アセンブリーは、真空蒸着により調製される。しかしながら、膜-電極界面での触媒的に活性な金属の濃縮は認められない。むしろ、前記の層化構造は濃縮されず、相対的に不十分な触媒効率を有すると予測される。さらに、膜のイオン導体、電極の電子導体および電極の触媒的に活性な金属間の十分に統合された3相境界は、存在しない。さらに、真空蒸着膜は過度に薄く、一般的に実際の適用における適切な燃料電池遮断層でない。最後に、特に商業的実際の条件下での膜電極アセンブリーの性能に関する実験は、この特許においては報告されていない。

【0015】

米国特許第4,430,391号および第4,487,818号は（Ovshinsky等）は、触媒特性を改良するために遷移金属を含むホストマトリックスが少なくとも1つの改質剤成分で改質される燃料電池電極を記載する。改質触媒層は、

スパッタリングにより無触媒ガス拡散電極上に蒸着され得る。触媒層の最小厚みは、0.5ミクロン（5,000オングストローム）と記載されている。これらの特許によれば、改質剤素子は、電極中の触媒的に活性な部位の数を増大するホストマトリックス中の無秩序の量を増大する。実験データがこれらの特許で報告されているが、しかし作動膜電極アセンブリーまたは燃料電池に関して報告した実験データはない。さらに、ポリマー電解質膜燃料電池は、教示または示唆されていない。

【0016】

米国特許第5,879,827号および第5,879,828号は、基板により保持されるホイスカー様担体上の金属触媒の真空蒸着の使用により調製される膜電極アセンブリーを記載する。次に膜電極アセンブリーの集成中に、担持触媒は、基板から膜または電極に移される。しかしながら、これらの特許は、一般的に非導電性であるホイスカー担体に直接連結または結合されない形態の触媒を教示または示唆しない。さらにこれらの特許は、電極中のイオン伝導性ポリマーの使用が望ましくないことを、そして触媒およびイオン伝導性物質間の最大接触は重要でないことを教示する。触媒の成長は、ランダムと対照したものとして組織化されると思われる。触媒を担持するためのホイスカー様構造の使用を含まず且つ必要としない、そして触媒およびイオン伝導性物質間の広範な接触を有する成分から本質的に成っている構造を調製するのが望ましい。さらに、触媒構造のランダムな成長は、重要であり得る。

【0017】

したがって、概して従来技術は明らかに、今日のまたは次世代の商業的要求に適した燃料電池技術を教示せず、実証せず、あるいは示唆さえしていない。

【0018】

発明の要約

当業界に存在する偏見にもかかわらず、本発明者等は、出力における意外にも高度の改良が低および超低充填触媒MEAに関して達成され得るということを見出した。選定した電極および膜の間の界面に触媒金属の相対的に薄い帯域を導入することにより、同一量の、あるいははるかに少ない量の触媒に対して有意に大

さい電力が生成され得る。さらに、系アプローチにおいて選定した電極および膜を組合電池ことにより、優れた全体的燃料電池性能が達成され得る。試験結果は、商業的実際の条件下でも、有意に、将来有望であり、そして特に耐被毒性が改良され得る。

【0019】

本発明の1態様において、本発明者等は、電極-膜組合せであって、以下の：少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属および少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを含有する少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極、ならびに電極-膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであり、界面領域が、少なくとも2つの異なる第二の触媒的に活性な金属を含み、約3オングストローム～約5,000オングストロームの帯域厚みを有する少なくとも1つの帯域を包含する組合せを見出した。

【0020】

本発明の別の態様において、本発明者等は、電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属および少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを包含する少なくとも1つの多孔性導電性電極、ならびに

電極膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであって、界面領域が、少なくとも2つの異なる第二の触媒的に活性な金属を含み、約0.001 mg金属/cm²～約0.7 mg金属/cm²の帯域充填を有する少なくとも1つの帯域を包含する組合せを発見した。

【0021】

本発明のさらに別の態様は、電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極であって、そこでは、第一の触媒的に活性な金属を実質的に含有しない電極、ならびに

電極-膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであり、界面領域が、互いに異なる少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属を含み、約3オングストローム～約5,000オングストロームの帯域厚みを有する少なくとも1つの帯域を包含する組合せである。

【0022】

本発明の別の態様は、電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極であって、そこでは、第一の触媒的に活性な金属を実質的に含有しない電極、ならびに

電極-膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであり、界面領域が本質的に、互いに異なる少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属から成り、約0.001 mg金属/cm²～約0.7 mg金属/cm²の帯域充填を有する少なくとも1つの帯域を含む組合せを包含する。

【0023】

さらに本発明は、組合せ中の貴金属が燃料電池触媒作用のために電極膜界面で実質的に濃縮される電極膜組合せを含み、その組合わせは本質的に(i)燃料電池反応体輸送を可能にし、少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーで表面濃厚化される少なくとも1つの電子伝導性電極、ならびに(ii)イオン伝導性ポリマーで濃厚化される電極表面で電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜から成り、それにより電極膜界面領域を形成し、そこでは少なくとも2つの蒸着貴金属を含む蒸着層が界面領域で蒸着される。

【0024】

本発明はさらに、一態様において、2つの膜電極界面領域を形成するために固体ポリマー電極の一層を間に挟む2つの電極を包含する、被毒に対する耐性を強化した固体ポリマー電解質燃料電池中で用いるための膜電極アセンブリーであって、

固体ポリマー電解質層が空気不透過性で、約75ミクロン未満の厚みを有し、

電極が、燃料電池操作中の耐被毒性を強化するために処方される少なくとも2つの貴金属の組成物から本質的に成る蒸着帯域で触媒される、アセンブリーを含む。

【0025】

本発明のさらに別の態様では、以下の：

(i) 少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを含むが、第一の触媒的に活性な金属を実質的に含有しない少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極、な

らびに (i i) 少なくとも1つのイオン伝導性膜を含むアセンブリー素子を提供し、

約3オングストローム〜約5,000オングストロームの帯域厚を有する少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属から本質的に成る帯域を少なくとも1つのアセンブリー素子上に蒸着するが、ここで、帯域蒸着が (i) アセンブリー素子上の直接蒸着、あるいは (i i) 蒸着帯域が先ず基板上に蒸着され、次に基板からアセンブリー素子上に移されるアセンブリー素子上の間接蒸着であり、そして任意にアセンブリー素子から膜電極アセンブリーを集成する過程の組合せにより調製される膜電極アセンブリーが提供される。

【0026】

本発明の利点は、その多数の実施態様において、極めて多い。より良好な触媒利用および耐被毒性を伴う出力改良の他に、さらなる重要な利点は、当該構造を調製するために多数の方法が用いられ得るということ、ならびにこれらの多数の方法は異なる商業的用途に向くようにされ得ることである。よりの確な設計および制御が目下可能である。膜および電極間の、ならびに膜、カソードおよびアノード間の良好な統合が達成された。さらに注目し得るのは、触媒金属の帯域が燃料電池系の水平衡を実質的に乱さないということ、本発明が異なる燃料電池反応体に適用可能であること、そして工程計量可能性が実証されたことである。電子ビーム物理蒸着および多標的スパッタリングを含めた異なる蒸着方法が用いられ得る。意外なことに、触媒の混合物は、単一触媒に比して、耐被毒性改良および出力改良の両方を示した。最後に、触媒帯域は本質的に、組織化ホイスカー様基板が金属を担持するのに必要でない、そして触媒的に活性な金属およびイオン伝導性物質間に良好な界面接触を提供する触媒的に活性な金属から成る。

【0027】

要するに、本発明は、商業的実際に即した市場の要求に応える。

【0028】

発明の詳細な説明

MEAおよび半電池の一般的態様

図1は、本発明の平面形状の断面を示す。z方向は、そのページと同一平面に

且つMEAの平面に垂直に示される。構成成分1および3は、各々がイオン伝導性ポリマー膜2と接触し、そして一緒にそれを挟む電子伝導性電極（第一および第二電極）を表す。領域4および5は、第一および第二界面領域を表す。その領域は、第一および第二電極（1および3）から膜を分ける。電極は、電極触媒領域として界面領域での金属を含めた触媒的に活性な金属を含み得る。MEAは、電極1および膜2の組合せ（電極3なし）により、あるいは電極3および膜2の組合せ（電極1なし）により形成される2つの半電池を包含する。

【0029】

図2は、一緒に接触して界面領域4を形成する第一電極1およびイオン伝導性膜2を包含する本発明の半電池を示す。界面領域の程度は、例えば、(i)膜および電極を接触さ電池方法、(ii)膜および電極の表面粗さおよび多孔性、ならびに(iii)電極および膜の集成時に併合する電極および膜の両方における同様の物質（例えば同様のポリマーイオノマー）の考え得る使用により得る。しかしながら、半電池が形成される方法に関係なく、この界面領域は、任意に、電極中に存在する（第一金属）のと同一の触媒的に活性な金属（単数または複数）の帯域6を含む。しかしながら、帯域6の触媒的に活性な金属（単数または複数）（第二金属）は、電極1における触媒的に活性な金属とは別個の過程で蒸着され得る。第二金属は第一金属と全く異なる金属であるか、またはそれは同一金属ではあるが異なる構造または形態を有し得る。例えば、帯域6が少なくとも2つの異なる第二の触媒的に活性な金属を含むか、または電極が少なくとも2つの異なる第一の触媒的に活性な金属を含むよう、金属の混合物が用いられ得る。

【0030】

図3は、電極の断面図により、本発明の好ましい一実施態様を示す（例えば、下記の実施例2参照）。多孔性で、且つ反応体拡散を可能にする電極は、炭素担持白金触媒の粒子と融合されるイオン伝導性過フッ素化イオノマーを含む。さらに電極は、電極および膜の界面での触媒的に活性な金属の z 勾配段階関数を生成するのを助ける白金の蒸着帯域を含む。例えば多孔性および加工作用のための不均一性を界面が有し得るとしても、膜電極アセンブリー中の特定の領域での帯域中断の可能性にもかかわらず、帯域は本発明のユニタリ素子として個々にみなさ

れうる。それゆえ、例えば帯域は、帯域厚により特性化され得る。これは以下でさらに説明される。

【0031】

図4は、本発明の一般的 z 勾配段階関数概念をさらに表す。この表示において、電極中の触媒的に活性な金属の濃度は一般に、膜からの距離の一関数として示される。触媒的に活性な金属は、電極中に元々存在する金属（即ち、第一金属）であるか、または別個に蒸着される金属（即ち、第二金属）であり得る。最初に、領域Aでは、触媒的に活性な金属は完全にまたは実質的に第二金属であり、そして電極は実質的に純金属無含有炭素またはイオン伝導性ポリマーである。次に、第二金属の濃度が低下する領域Bが存在する。この一般的表示の領域Bにおける勾配は、例えば表面粗さ、電極多孔性、均質性、調製方法、ならびにその他の実験因子によって変わり得る。最後に領域Cが存在し、そこでは触媒的に活性な金属の濃度が第二金属の蒸着前に電極中に元々存在する第一金属による。所望により、領域Cは、膜に対して高濃度のを有する第一の触媒的に活性な金属の濃度の勾配を含み得る。実際、触媒的に活性な金属は、理想的均一性を有さないで電極全体に分布され得る。

【0032】

本発明の理論は十分に理解されているわけではないが、予期せぬ共働的相互作用が第一の触媒的に活性な金属と蒸着した第二の触媒的に活性な金属の帯域との間に起こり得る、と考えられる。その結果、特に選定蒸着法が用いられる場合に、金属充填の実質的増大を伴わずに有意の電力増大が観察され得る。

【0033】

本発明は、燃料電池技術に、特にPEMFC技術に広範に適用可能である。燃料は、好ましくはガス、例えば水素であるが、しかし液体燃料、例えばアルコール、例えばメタノールも用いられ得る。改質ガソリンまたはディーゼル燃料を含めた炭化水素も、燃料電池に燃料を提供するために用いられ得る。空気（酸素）は、燃料を酸化するために用いられ得る。

【0034】

多数の触媒的に活性な金属の使用

第一の触媒的に活性な金属および第二の触媒的に活性な金属はともに、図4に示したz勾配段階関数のこの一般概念の変化を伴わずに、触媒的に活性な金属の混合物として存在し得る。金属混合物が存在する場合には、各金属の濃度が付加されて、総濃度を生じる。

【0035】

特に、被毒化燃料、例えば改質油燃料が用いられる場合、複数のまたは混合物の触媒的に活性な金属（例えば二金属触媒）が用いられて、性能を改良し、被毒作用を低減し得る。混合物は合金化され得るが、しかし少なくとも部分的に合金化される必要はない。特に一酸化炭素被毒は、5~100 ppmという低い一酸化炭素含量でさえ問題となり得る。例えば、この実施態様では、界面領域は互いに異なる少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属を含み得る。さらに電極は、互いに異なる少なくとも2つの第一の触媒的に活性な金属を含み得る。この実施態様では、複数の触媒的に活性な金属は、特に燃料にさらされるアノードでは好ましい。複数の金属としては、3、4および所望によりさらに多数の異なる金属が挙げられる。金属合金化を含めた金属の良好な混合が起こり得る。二金属系に関しては、好ましい組合せとしてはPt-Ru、Pt-Sn、Pt-Co、Pt-Cr、Pt-Mo、Pt-AlおよびPt-Niが挙げられ、最も好ましい組合せはPt-Ruである。

【0036】

二金属系では、2つの金属の好ましい相対量は、特定の系によっている。好ましくは、実質的に等量（質量でなく原子量）の各金属がPt-Ru二金属系中に存在する。概して、Pt-X系（ここで、Xは付加的触媒的に活性な金属である）に関しては、Xの量は、例えば約5%~約60%、さらに特に約10%~約40%、好ましくは約30%（残量は白金である）であり得る。白金は、最大量で存在する元素である必要はなく、むしろPdおよびRhのような貴金属も主金属として白金の代わりに用いられ得る。

【0037】

例えばPt-Sn-Os、Pt-Ru-Cr、Pt-Ru-Moおよびこれらの元素の組合せのような三元触媒系も考えられる。さらに別の第三触媒的に活性

な金属は、特に低触媒活性な金属、例えばRuが存在する場合に特に、触媒活性を改良するのを助け得る。本発明の多金属触媒系は、「第二の実施態様」の記述の中で以下でさらに説明される。

【0038】

電極

カソードおよびアノードを含む反応体拡散性電子伝導性電極は、それらがイオン伝導性膜と接触されるかまたは第二の触媒的に活性な金属の蒸着を付される前に予備加工され得る。概して、従来のガス拡散電極が市販されており、直接または改質を伴って用いられ得る。例えば、低白金充填電極または無触媒電極は、E-TEK, Inc. (Natick, Mass) から、またはElectrochem, Inc. から得られる。

【0039】

電極は、構造的一体性、有効水管理、多孔性またはガスに対する拡散性を含めた反応体に対する拡散性、電子伝導性、触媒活性、加工性、ならびに膜との良好な界面接触を提供する構成成分を包含する必要がある。これらの機能的属性が存在するならば電極の構造は特に限定されない。概して、少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーは、触媒利用を増大するために電極の一部として存在すべきである。

【0040】

電極は一般に、実質的に平面形状を有し得る。平面とは、厚み寸法よりはるかに大きい長さおよび幅寸法または基本的寸法を有するよう作製される物品または形態を意味する。このような物品の例としては、高分子フィルムまたは膜、紙シートおよび編織布が挙げられる。一旦生成されると、このような平面物品は、本質的に平坦な物品として用いられ得るか、あるいはより複雑な形状に巻かれ、折り畳まれ、またはねじられ得る。

【0041】

電極は、少なくとも部分的に多孔性であり、この場合、多孔性とは、物質全体に亘る連続通路および経路が提供されるような相互連絡孔または空隙の構造を意味する。さらに一般的には電極は、商業的使用可能速度で、反応体を拡散さ電池かまたは電極を通して輸送さ電池必要がある。

【0042】

電極調製、電極触媒層および燃料電池技術のその他の態様は、例えば米国特許第5,211,984号および第5,234,777号（Wilson）（これらの記載内容は、参照により本明細書中に含まれる）に記載されている。例えばWilsonは、触媒含有インクの使用、ならびにイオン伝導性ポリマーおよび金属触媒を含む電極および電極触媒層を二次加工するためのトランスファー方法を教示する。これらの特許では、非触媒化多孔性電極は、燃料電池アセンブリー中の触媒のフィルムに対して配置されて、触媒フィルムのためのガス拡散裏地を形成する。しかしながら、Wilsonの触媒フィルムは、本発明のものと違って、一般的に多孔性を、あつたとしてもほんの少ししか有さない。

【0043】

好ましい電極は、ポリマー結合剤により一緒に保持された触媒物質を含み得る導電性粒状物質から形成される層である。所望により、疎水性結合剤、例えばポリテトラフルオロエチレンが用いられ得る。イオン交換樹脂も結合剤として用いられ得る。

【0044】

延伸膨張（expanded）または多孔性ポリテトラフルオロエチレンは、電極触媒を担持するために用いられ得る。特に、好ましい電極は以下の手法（「手法A」）により調製され得る。

【0045】

40 gの2-メチル-1-プロピルアルコール中の5 gのカーボンブラック-白金（50質量％）粒子（NE Chemical Co.）の分散液を調製する。分散液に、9質量％ナフィオン（登録商標）ペルフルオロスルホン酸樹脂（DuPont）を含有するイソプロピルアルコールの液体組成物を付加し、超音波攪拌の助けを借りて十分に混合して、50質量％イオン交換樹脂および50質量％カーボンブラック担持白金の相対濃度を有する液体混合物を生成する。液体混合物をブラシで塗って多孔性延伸膨張ポリテトラフルオロエチレン電極支持フィルム（厚み-16 μ m；孔容積94％；IBP 0.12 kg/cm²）を含浸する。風乾により溶媒を除去する。複合構造体を120℃で24時間熱処理して、本手法を完了する。

【0046】

この手法Aは、例えば少なくとも25質量%の触媒（カーボンブラックー白金）を残余量の過フッ素化イオノマーポリマーとともに用いても実行され得る。好ましくは、この複合構造体中の電極は、多少の多孔性を有し、反応体拡散性である。

【0047】

電極支持体として用いるために、多孔性または延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンフィルムは薄い必要があり、例えば約3ミクロン～約200ミクロン、さらに特に約3ミクロン～約30ミクロン、好ましくは約5ミクロン～約20ミクロンの厚みを有し得る。この相対的に薄い触媒含有電極は、例えば触媒を含有しない他の導電性構成成分と接触されて、反応体のための経路を提供し得る。

【0048】

e P T F E 電極支持体の孔容積は、例えば約60%～約95%、好ましくは約85%～約95%であり得る。イソプロパノール泡立ち点（I B P）により規定される最大孔サイズは、例えば約0.05 kg/cm²～約0.5 kg/cm²、好ましくは約0.05 kg/cm²～約0.3 kg/cm²であり得る。泡立ち点は、A S T M F 316-86の手法により測定した。イソプロピルアルコールは、試験検体の孔を充填するための湿潤液として用いた。泡立ち点は、被験検体の最大孔からのイソプロピルアルコールを置換して、多孔性媒体を被覆するイソプロピルアルコールの層全体に亘るそれらの増大により検出される泡の一次連続流を作製するのに必要な空気の圧力である。この測定値は、最大孔サイズの概算を提供する。

【0049】

第二の触媒的に活性な金属の帯域の蒸着前に、電極は、好ましくは相対的に低含量の、例えば約0.01 ng/cm²～約1 ng/cm²、好ましくは約0.02 ng/cm²～約0.5 ng/cm²、さらに好ましくは約0.05 ng/cm²～約0.4 ng/cm²の触媒充填を有する。好ましくは、それは約0.3 ng/cm²未満である。好ましくは単一M E Aのための総触媒充填は、約0.65 ng/cm²未満、さらに好ましくは約0.2 ng/cm²未満である。

【0050】

少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属は、電極の多孔性表面全体に分布される。触媒的に活性なとは、一般に、金属が何らかの方法で触媒作用を提供するのに役立つことを意味する。第一および第二の触媒的に活性な金属は同一金属であり得るし、好ましくは同一金属である。第一および第二の触媒的に活性な金属はともに、例えば貴金属またはV I I I族金属であり得る。特定の例としては、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Ag、Au、Os、Re、Cu、Ni、Fe、Cr、Mo、Co、W、Mn、Al、Zn、Snが挙げられ、好ましい金属はNi、Pd、Ptであり、最も好ましいのはPtである。所望により、複数の触媒的に活性な金属（例えば二金属性）もこのリストから選択され得る。C、Ni、Al、Na、CrおよびSnのような助触媒および促進剤も存在し得る。燃料電池性能を強化するための任意の従来の試薬が用いられ得る。

【0051】

第一の触媒的に活性な金属は、好ましくは金属充填カーボン粒子の形態である。例えば、カーボン粒子は、少なくとも10質量%、好ましくは少なくとも20質量%金属の量で金属を充填され得る。好ましくは、第一の触媒的に活性な金属は、相対的に均一に分布され、そして電極全体にランダムに分散される。電極は、例えば高表面積カーボンの粒子、例えばバルカン（Vulcan）XC72（約200 m²/g）またはブラックパール（Black Pearls）2000（約1000 m²/g）（Cabot, Boston, Mass.）（これらは約0.35 mg/cm²の電極面積充填に対して約20オングストローム～約50オングストロームのサイズの白金の粒子を充填される）から形成され得る。

【0052】

担持金属触媒の他に、電極は、膜への電極の接触を改良し、触媒利用を増大するためのイオン伝導性ポリマーをさらに含むべきである。膜のイオン伝導性ポリマー（「第一イオン伝導性ポリマー」）は電極のイオン伝導性ポリマー（「第二イオン伝導性ポリマー」）と実質的に同一であるかまたは異なり得るが、しかしそれらは好ましくは実質的に同一である。実質的に同一とは、2つのイオン伝導性物質が、例えば（i）異なる等価質量を有するが、同一の一般的化学的同一性を有するように選択され得る、（ii）異なる含量の充填剤または添加剤とともに

に用いられ得る、あるいは(i i i) 同一の一般的ポリマー主鎖を有するが、しかし異なるイオン基を有し得ることを意味する。

【0053】

電極は、少なくとも1つの疎水性構成成分、例えばフッ素化ポリマー、好ましくは過フッ素化ポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレンをさらに含み得る。所望により、この疎水性構成成分は、電極-膜界面で濃縮され得る。その他の例としては、テトラフルオロエチレン/(ペルフルオロアルキル) ビニルエーテルコポリマー(PFA) またはテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(FEP) が挙げられる。このフッ素化疎水性構成成分は、電極表面における防水性を改良するのに役立ち得る。

【0054】

孔形成剤または電気防食用充填剤、例えば重炭酸アンモニウム、塩化ナトリウムまたは炭酸カルシウムも、電極中に含有され得る。この試薬は、例えば加熱または浸出により除去して、空隙を作製し、ガス拡散性を改良し得る。ガス拡散性は、用途に適合され得る。

【0055】

電極は、電極調製中に用いられる少なくとも1つの溶媒をさらに含み得る。しかしながら、溶媒は電極から徐々に蒸発し得る。それゆえ、最初に存在する溶媒は、後期には存在しないことがある。溶媒は、電極インク調製物業界で既知である。溶媒の例としては、極性溶媒およびアルコールが挙げられる。

【0056】

膜

イオン伝導性膜は、例えば強度、高イオン伝導性および電極との良好な界面接触を提供すべきである。これらの機能的属性が存在するならば、膜の構造は特に限定はされない。強化複合体膜が好ましい。

【0057】

膜は、好ましくは主として1つ又はそれ以上のフッ素化ポリマーから、好ましくは過フッ素化ポリマーとフッ素化イオン交換樹脂の混合物から作製される。

【0058】

好ましい実施態様では、膜は、イオン交換樹脂、例えばスルホン化過フッ素化イオノマー、例えばナフィオン（登録商標）（EWは、例えば1100であり得る）で含浸される多孔性または延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンから調製される。同様のイオノマー、例えばフレミオン（登録商標）（Asahi Glass）も用いられ得る。高Gurley数（>10,000秒）が提供されるように、実質的にすべて（>90%）の開放孔容積が含浸され得る。含浸膜は、例えば米国特許第5,547,551号、第5,635,041号および第5,599,614号（Bahar等）（これらの記載内容は、参照により本明細書中に含まれる）に記載されている。これらの特許は、試験手法および膜の特徴を記載する。

【0059】

膜は、米国特許第3,593,566号（この記載内容は、参照により本明細書中に含まれる）の教示にしたがって作られる微孔性基材の使用により調製され得る。基剤は、種々の形態でWL Gore and Associate, Inc. (Elkton, MD) から入手可能である。このような基材は、35%より大きい多孔度を有する。好ましくは、多孔度は、約70%~95%である。多孔性微細構造は、(i) フィブрилにより相互連絡される小節、または (i i) フィブрилを包含し得る。

【0060】

基材に関する平均細孔径は、例えば約0.05ミクロン~約0.4ミクロンであり得る。細孔径分布値は、例えば約1.05~約1.20であり得る。細孔径測定は、Coulter Electronics, Inc. (Hialeah, FL) 製のCoulter Porometer（商標）によりなされる。Coulter Porometerは、ASTM標準いい1298-89に記載された液体置換法を用いて多孔性媒体中の細孔径分布の自動測定を提供する計器である。Porometerは、試料上の空気圧を増大し、その結果生じる流れを測定することにより試料の細孔径分布を確定する。この分布は、膜の均一性の程度の測定値である（即ち、狭分布は、最小細孔径と最大細孔径の間にほとんど差がないことを意味する）。Porometerは、平均流細孔径も算定する。定義により、フィルターを通る液流の半分は、この径の上または下の孔を通して生じる。

【0061】

高Gurley数が、膜に関しては好ましい。Gurley空気流試験は、100 ccの空気が

Curley Densometer (ASTM D726-58) で4.88インチの水圧で1平方インチの試料を通る時間(秒)を測定する。試料は、固定板間に置かれる。次に円筒が静かに降ろされる。自動タイマー(またはストップウォッチ)を用いて、前記の特定容積が円筒に置き換えられるのに要する時間(秒)を記録する。この時間がCurley数である。Frazier空気流試験は同様であるが、大半が非常に薄いまたは開放性の膜のために用いられる。本試験は、0.5インチ水圧での物質の流量(フィート³/分/フィート²の物質)を報告する。

【0062】

複合膜は、好ましくは、例えば約3ミクロンより大きい、しかし約75ミクロン未満、さらに好ましくは約50ミクロン未満、さらに好ましくは約30ミクロン未満である厚みを有する薄さである。約20ミクロンおよびそれ以下が最も好ましい。膜厚は、例えばJohannes Kafer Co. Model No. F1000/302のような挟みゲージの使用により確定され得る。測定値は、各検体の少なくとも4領域で取られる。

【0063】

さらに膜は、高イオン伝導度、好ましくは約8.5 mhos/cm²より大きい、さらに好ましくは約22 mhos/cm²より大きい値を有するべきである。イオン伝導度は、Palico 9100-2型試験系を用いて試験され得る。この試験系は、25℃の定温で保持された1モル硫酸の浴から成った。浴中に沈められたのは、電流を課し、標準「Kelvin」4末端測定法により電圧を測定するために用いられる4つのプローブであった。試験される試料膜のような分離器を保持し得る装置を、プローブ間に置いた。まず、適所に分離器を伴わずに、矩形波電流信号を浴中に導入し、その結果生じた矩形波電圧を測定した。これは、酸性浴の抵抗の指標を提供した。次に試料膜を膜保持装置中に入れて、二次矩形波電流信号を浴中に導入した。その結果生じた矩形波電圧をプローブ間で測定した。これは、膜および浴のための抵抗の測定値である。この数値を一次信号値から差し引くことにより、膜単独による抵抗が判明した。

【0064】

基礎多孔性基板の一侧または両側をイオン伝導性ポリマーの溶液と繰り返し接

触さ電池ことにより、含浸複合膜を調製し得る。界面活性剤を用いて含浸し得る。各含浸段階において、溶媒を除去し加熱を実行して、基礎基板中にイオン伝導性ポリマーを結合または固定するのに役立てる。

【0065】

積層膜を用い得る。例えば積層膜は、ピンホールに伴う問題をほとんど有し得ない。膜は、触媒金属、例えば白金、ならびに金属酸化物、例えばシリカも含み得る。

【0066】

特に好ましい膜としては、WL Core and Associates, Inc. (Elkton, MD) から入手可能なCORE-SELECT (登録商標) として既知のものが挙げられる。

【0067】

電極および膜の併合；界面領域

本発明の重要な利点は、熱間加工のような従来の方法により、薄膜を電極と併合することの難しさを回避することにある。膜損失は、熱間加工に伴って起こり得る。電極－膜組合せは、機械的および電気化学的に適合可能であるべきである。

【0068】

電極は、膜と接触されて、界面領域を形成する。界面領域では、膜および電極はともに、その領域に生じる活性に影響を及ぼし得る。この界面領域は、膜および電極と同様に、一般的には、実質的に平面である。この界面領域には、好ましくは、燃料電池の出力を予期せぬことに且つ実質的に改良する第二の触媒的に活性な金属の層またはコーティングである帯域が存在する。合わせ面が、例えば柔軟性、不均質性、多孔性および表面粗性を有し得るため、界面領域は完全に均質であるというわけではない。さらに、電極表面が膜のイオン伝導性ポリマーと接触する前には、イオン伝導性ポリマーは電極の表面に存在し得る。2つのイオン伝導性ポリマーの合併または融合が起こり得る。しかしながら、帯域は電極と同様に、導電性であるため、概して第二の触媒的に活性な金属の帯域は膜側より界面の電極側とより関係がある。それにもかかわらず、いくつかの場合には、界面および第二の触媒的に活性な金属の帯域を生成するために用いられる過程によっ

て、帯域のいくつかが同様に膜と関連づけられると考えられる。

【0069】

膜－電極界面領域はさらに、第二の触媒的に活性な金属の帯域の組み入れ後に、しかし電極の膜との組合せ前に、イオン伝導性樹脂で電極を含浸することにより好都合に影響を及ぼされ得る。この含シンは、イオン伝導性物質、触媒物質および導電性物質の3相接触を改良するのに役立つ。

【0070】

出力増大を示すMEA

界面領域での第二の触媒的に活性な金属の帯域の組み入れは、第二の触媒的に活性な金属の帯域を伴わない対照MEAと比較して、分極曲線に関する所定電圧（例えば、0.6 V）での電流密度（mA/cm²）の、そしてさらに出力（ $p = I \times V$ ）の大きい比率の増大を生じ得る。このパーセンテージの増大は、20%またはそれ以上、好ましくは30%、さらに好ましくは40%またはそれ以上の高さであり得る。いくつかの場合には、90%を上回る改良が観察された。

【0071】

意外にも、より大きいパーセント増大は、より薄い帯域に関して見出され得る。それゆえ、本発明の重要な利点は、高パーセント電力増大は薄い触媒膜のみの導入に伴って観察され得ることであり、R比は以下のように定義され得る：

電流密度における増大%/帯域厚み（Å）

（式中、電流密度は定常条件下の分極曲線で0.6 Vで測定される）。電池温度は、約60℃～約80℃、好ましくは約65℃であるべきである。例えば、50オングストローム層の蒸着に関して33%増が見出される場合、このR比は約0.7である（作用例参照）。同様に、50オングストローム層の蒸着に関して46%増が見出された場合、このR比は約0.9である。意外にも、5オングストロームコーティングに関して113%増が見出された場合、Rは22より大きい（22.6）。それゆえ、本発明の驚くべき特徴としては、0.5より大きい、好ましくは1より大きい、さらに好ましくは5より大きい、さらに好ましくは10より大きい、さらに好ましくは20より大きくさえあるR値が挙げられる。所望により、慶賀特定の用途に適合される必要がある場合には、R値は、50未満、好ましくは30未満であり得る。

【0072】

帯域厚みおよび充填

統計的に妥当な平均厚を表す第二の触媒的に活性な金属の帯域の厚みは、当業界で既知の統計学的に確かな方法により測定され得る。これらの例としては、直接および間接的（または低直接的）測定法が挙げられる。集成素子の試料を用いる直接法は、生成中に用いられる間接的方法により測定した場合の厚みを確証するために用いられ得る。直接的方法是、例えば電極および膜の組合せ後の構造体の断面分析を包含し得る。間接的（またはもっと少なく直接的）方法は、生成方法の知識を包含し、例えば既知の蒸着速度および蒸着時間（例えば1Å/秒の蒸着速度で50秒間の蒸着は、約50Åの平均厚を生じる）の使用を伴う微量天秤の使用を含む。標準（Witness）スライドが用いられ、検量線が確立されて、厚みの確定に役立ち得る。その他の方法としては、走査電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、原子吸収および質量分析技法が挙げられる。所望により多数の方法が用いられて、望ましい帯域厚みが存在することを確認し、もしあれば、所定の系に関する厚みに及ぼす加工処理の影響を確定し得る。

【0073】

概して、第二の触媒的に活性な金属の帯域が本質的に1つの種類の金属を含みまたはそれから成る場合、帯域厚は約3オングストローム～約475オングストローム、特に約5オングストローム～約250オングストローム、さらに特に約5オングストローム～約50オングストロームであり得る。約475オングストロームより大きい厚みは、概して、層均一性を低減し、おそらくは拡散を遮断し得る。しかしながら、拡散が遮断される程度は、帯域の構造により得る。

【0074】

概して、第二の触媒的に活性な金属の帯域が本質的に少なくとも2つの種類の金属を含みまたはそれから成る場合、帯域厚は相対的により厚く、例えば約3オングストローム～約5,000オングストローム、特に約50オングストローム～約1,500オングストローム、さらに特に約150オングストローム～約500オングストロームであり得る。

【0075】

少なくとも1つの第二の触媒的に活性な金属の帯域の充填または表面充填の例としては、約0.0006 ng/cm²～約0.12 ng/cm²、特に約0.0007 ng/cm²～約0.09 ng/cm²、さらに特に0.001 ng/cm²～約0.05 ng/cm²、さらに特に約0.005 ng/cm²～約0.02 ng/cm²が挙げられる。

【0076】

概して、第二の触媒的に活性な金属の帯域が少なくとも2つの金属を含む場合には、第二の触媒的に活性な金属の相対的に大きい厚みおよび高い充填が必要とされ得る。厚みの範囲は、例えば3 Å～5,000 Å、特に50 Å～1,500 Å、さらに特に150 Å～500 Åであり得る。充填範囲は、例えば約0.001 ng/cm²～約0.7 ng/cm²、特に0.01 ng/cm²～約0.4 ng/cm²、さらに特に0.02 ng/cm²～約0.3 ng/cm²であり得る。

【0077】

概して、特性の最適の組合せを提供する厚みおよび充填が好ましく、これは特定の用途により得る。

【0078】

蒸着方法

典型的蒸着方法としては、化学蒸着、物理蒸着または熱蒸着、陰極アーク蒸着、イオンスパッタリングおよびイオンビーム補助蒸着（IBAD）が挙げられる。低真空を要する低真空／対流ベースの方法は、ジェット蒸着（JVD）である。材料が真空（典型的には13.3 nPaまたは1 x 10⁻⁴ torr未満）中で蒸着されるため、フィルムの厚みおよび均一性全体の良い制御を保持しながら、フィルムの汚染は最小限にされ得る。大領域上の蒸着は、2リール往復式またはウェブコーティング法により達成され得る。本発明は、これらの及びその他の蒸着技法、特にマグネトロンスパッタリングおよび物理蒸着を使用する。

【0079】

最も好ましくは、電子ビーム物理蒸着（EB-PVD）が用いられる。蒸着速度は、例えば0.1 Å/秒～10 Å/秒の範囲であり得る。必要な場合、基板の加熱は限定され得る。

【0080】

さらに、真空を必要としない、例えば燃焼化学蒸着（CCVD）のような蒸着方法が用いられ得る。湿式化学蒸着法は用いられ得るが、好ましくない。

【0081】

少なくとも1つの第二の触媒的に活性な金属の蒸着した帯域の構造または形態は、例えば基板、蒸着方法および第二の触媒的に活性な金属の充填により得る。構造は、例えば電界放出走査電子顕微鏡（FE-SEM）により分析され得る。この分析は、第二の触媒的に活性な金属の相対的に均一な帯域が形成されることを示す。この実質的均一性は、存在するフィルム形態の種類とは無関係に存在する。概して、スパッター蒸着は、熱蒸発法、例えばEB-PVDより密な帯域を提供し得る。概して、EB-PVD帯域は、より高度の表面組織を示す。本発明の理論および詳細な構造は十分には理解されておらず、本明細書に見出された優れた動力改良は、相対的に目の粗い表面組織のためであり得る。この目の粗さは、例えば良好な反応体輸送および反応のためのより多くの表面積を提供し得る。

【0082】

例えば500Åの相対的に薄い帯域厚では、電極のFE-SEM分析は、蒸着帯域を有さない対照電極と比較した場合、電界輝度の小さいがしかし測定可能な増大を明示し得る。意外にも、相対的に均一な蒸着が観察された。例えば50Åという厚い厚みでは、FE-SEM分析は、直径約25 nm〜約100 nm 特に約30 nm〜約70 nm さらに特に約50 nmの蒸着金属の実質的に球形の小節を明示し得る。例えば500Åのより大きい厚みでさえ、FE-SEM分析は、実質的球形小節の他に、棒が約20 nm〜約100 nm さらに特に約20 nm〜約60 nm 特に約40 nmの直径を有する棒形状構造体を明示する。棒の長さは変わり得る。ホイスターまたは毛状形態が生成され得る。

【0083】

第二の実施態様の説明：被毒低減

前記の本発明の実施態様において、第一および第二の触媒的に活性な金属はともに、膜電極組合せの一部として記載された。これらの実施態様では、1つ又はそれ以上の第二の触媒的に活性な金属は、好ましくは蒸着により、膜-電極界面

領域の金属帯域として蒸着される。この帯域は、電極の一部である1つ又はそれ以上の第一の触媒的に活性な金属とは別個である。これらの実施態様は、集合的に、この適応のために、「第一実施態様」と呼ばれ、電極の触媒的に活性な金属のすべてが第二触媒の帯域にあるというわけではない実施態様を包含する。

【0084】

しかしながら、ここに記載される代替的实施態様では、膜-電極組合せの電極は、実質的に第一の触媒的に活性な金属を含有せず、第二の触媒的に活性な金属の帯域は、被毒に対する耐性を改良するのに役立つ少なくとも2つの異なる触媒的に活性な金属を含む。それゆえ、主として、そして好ましくは本質的にすべての触媒活性は帯域からである。電極が第一の触媒的に活性な金属を実質的に含有しないこれらの代替的实施態様は、本明細書中の目的のために集合的に「第二の実施態様」と呼ばれ、本明細書中で以下でさらに説明される。

【0085】

第二の実施態様では、電極が実質的に第一の触媒的に活性な金属を実質的に含有せず、好ましくは全体的に含有しないよう、好ましくは第一の触媒的に活性な金属の量は最小限にされる。特に、第一の触媒的に活性な金属のための触媒的充填は、第二の実施態様においては約0.1 mg/cm²未満、好ましくは約0.01 mg/cm²未満、さらに好ましくは約0.001 mg/cm²未満であり得る。第一の触媒的に活性な金属の量のこの最小化は、1つだけの第一の触媒的に活性な金属が存在する（例えば、白金のみが存在する）場合に、特に望ましい。この場合、第一の触媒的に活性な金属の量が最小化されない場合には、被毒のために高価な金属が浪費され得る。

【0086】

第二の実施態様では、本質的に触媒を有さない導電性ガス拡散電極が、少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属の帯域の蒸着のための基板として用いられ得る。この非触媒化電極は、例えば導電性カーボン粒子および粒子のための疎水性結合剤を包含し得る。疎水性結合剤は、例えばフッ素化ポリマー、好ましくは過フッ素化ポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレンであり得る。非触媒化ガス拡散電極の一例は、ELAT（商標）シリーズ（E-TEK, Inc., Natick, Ms

sから入手可能)の非触媒化ガス拡散電極または媒体に見出され得る。第二の触媒的に活性な金属の蒸着前の電極の厚みは、例えば約1ミクロン(0.001 mm)～約1,000ミクロン(1 mm)、さらに特に約250ミクロン(0.250 mm)～約750ミクロン(0.750 mm)であり得る。相対的に薄い電極素子の組合せは、より厚い電極構造を形成するために用いられ得る。前記のように、フィブリル化または延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンは、電極を二次加工するために用いられ得る。

【0087】

第二の実施態様では、少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属を包含する帯域の厚みは、例えば約3オングストローム～約5,000オングストローム、特に約50オングストローム～約1,500オングストローム、さらに特に約150オングストローム～約500オングストロームであり得る。カソードに関しては、帯域厚は少なくとも500オングストロームであるべきであり、一方、アノードに関しては、帯域厚は500オングストローム未満であり得る。

【0088】

第二の実施態様では、帯域充填は、例えば約0.001 ng/cm²～約0.7 ng/cm²、特に0.01 ng/cm²～約0.4 ng/cm²、さらに特に0.02 ng/cm²～約0.3 ng/cm²であり得る。

【0089】

帯域は、互いに少なくとも一部合金化され得る、特に互いに実質的に合金化される少なくとも2つの触媒的に活性な金属を包含し得る。多数の合金相が存在し得るし、ならびに合金化および非合金化相の混合物も存在し得る。合金化は、例えば金属のX線回析(XRD)分析により検出され得る。さらにそれはX線光電子分光(XPS)分析により検出され得るが、しかし概して、XPS法は、表面分析を反映するため、合金化の検出のためにはあまり好ましくないが、一方、XRD法はバルク分析を反映する。XRDは、第二の触媒的に活性な金属の帯域中の結晶化度を検出するためにも有益に用いられ得る。多分析法は、蒸着帯域の構造(例えば、バルク対表面構造)をプローブするために用いられ得る。

【0090】

蒸着法は、第一の実施態様の説明において上記されており、その例としてはス

スパッタリングおよび熱蒸発が挙げられる。多金属物理蒸着、例えば電子ビーム物理蒸着においては、約99.9質量%白金および99.9質量%ルテニウムの別個の金属源が蒸発される。好ましくは、これらの金属の二金属混合物に関しては、各金属の原子比は、約1:1である。同時または逐次物理蒸着法が用いられ得る。同時蒸着では、2つの異なる供給源が用いられ、一緒に同時に蒸発され、そして蒸気組成物は、各供給源の相対的蒸発率により制御される。逐次蒸着では、各金属はトグル様方式で別々にその供給源から蒸発され、交互薄層で選定基板上に蒸着される。金属の合金化は、層が十分に薄い場合に遭遇し得る。さらに、イオン衝撃処理、例えばイオンビーム補助蒸着 (IBAD) は、合金化を遭遇さ電池ために用いられ得る。概して、同時蒸着が好ましい。

【0091】

別の実施態様では、スパッタリング法、例えば多標的 dc スパッタリングを用いて、第二の触媒的に活性な金属の帯域を蒸着し得る。帯域は、例えば三元白金合金を含み得る。

【0092】

膜電極アセンブリー性能における改良は、COのような不純物の存在にもかかわらず、例えば (i) より高い電流密度への実質的電極分極の開始の移動、ならびに (ii) 燃料混合物が効率で酸化され得るポテンシャルの低減により検出され得る。比較の耐被毒性試験は、唯一の差が蒸着金属の帯域の組成である試料間の性能を比較することにより実行され得る。これは、本項における第二の実施態様の特定の説明を含むが、しかし性能説明を含めたさらなる説明は、実施例の項に示される。

【0093】

MEAおよび燃料電池集成法

いくつかの方法を用いて、帯域を組み入れる半電池またはMEAを集成し得る。これらの方法の説明において、アセンブリー素子は、電極および膜を含む。帯域は、直接または間接的にアセンブリー素子上に蒸着され得る。直接蒸着では、帯域は電極、膜または両方の上にMEAアセンブリーの一部分として直接蒸着される。しかしながら間接蒸着では、帯域は最初にアセンブリー素子でなく基板上に

蒸着され、次に帯域は基板からアセンブリー素子、好ましくは膜に移される。基板は特に限定されないが、しかし例えば低表面エネルギー支持体、例えば帯域の容易な移動および保存を可能にする薄片化ポリテトラフルオロエチレンであり得る。

【0094】

さらに別の構成成分および従来の方法を用いて、燃料電池およびスタックを集成し得る。例えばガス拡散媒体としては、例えばELAT（商標）ガス拡散媒体（E-TEK, Inc., Natick, Massから入手可能）ならびにCARBEL（登録商標）CLガス分散媒体（WL Gore and Associates, Inc., Elkton, MDから入手可能）が挙げられる。ガス拡散媒体は、所望により、1つ又はそれ以上の金属、例えば貴金属、例えば白金を用いて触媒されて、性能を改良し得る。例えばガス拡散媒体の触媒処理は、異種触媒作用を活性化し、例えば（i）一酸化炭素を水と水ーガスシフト反応させて二酸化炭素および水素を生成する反応、ならびに（ii）一酸化炭素と酸素を選択的酸化反応させて二酸化炭素を生成する反応のような反応を改良し得る。さらに、触媒は改質油のような被毒燃料から生じる一酸化炭素を捕獲するための吸収部位を提供し得る。ガス拡散媒体は、例えば物理蒸着のような蒸着法により触媒され得る。さらに、例えばCORE-TEX（登録商標）（WL Gore and Associates, Inc. から入手可能）製の燃料電池ガスケットが用いられ得る。本発明は、これらの付加的構成成分および方法により特に限定されるわけではない。

【0095】

PRIMEA（登録商標）（例えば5000および5510シリーズを含む）として既知のMEAも、WL Gore and Associates, Inc.（Elkton, MD）から入手可能である。

【0096】

代表的用途および性能

本発明は多目的性であり、種々の用途に用いられ得る。その例を以下に挙げる：
（i）高動力密度および低コストを含めた要件を有する運搬用車輛、例えば乗用車、トラックおよびバス；
（ii）高効率および長寿命が必要とされる静止動

力用途；ならびに (i i i) ポータブル動力用途、例えばポータブルテレビ、扇風機およびその他の消費製品。これらの用途に燃料電池を用いるための方法は既知である。

【0097】

意外なことに、本発明のMEAは、触媒的に活性な金属1 ng当たり2,500 mAより大きい、好ましくは触媒的に活性な金属1 ng当たり5,000 mAより大きい触媒体量活性を提供し得る。この触媒体量活性レベルでは、特に耐被毒性も存在する場合には、商業化は実行可能になる。第二の触媒的に活性な金属の帯域は、既存の水バランスのような重要な商業的考慮要件を修正しない。それゆえ、本発明のMEAは、同一温度および加湿条件下で操作され得る。

【0098】

最後に、さらに別の燃料電池技術は、例えば発明の背景に引用された参考文献ならびに以下の参考文献中に記載されている（これらの記載内容は、参照により本明細書中に含まれる）：(i) "High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes", Hirano et al.; *Electrochimica Acta*, vol.42, No.10, pp.1587-1593 (1997)；(ii) "Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells", Mukerjee et al.; *Electrochimica Acta*, vol.38, No.12, pp.1661-1669 (1993)；(iii) "Sputtered fuel cell electrodes", Weber et al.; *J. Electrochem Soc.*, June 1987, pp.1416-1419；ならびに(iv) "Anodic oxidation of methanol at a gold modified platinum electrocatalyst prepared by RF sputtering on a glassy carbon support", *Electrochimica Acta*, Vol.36, No.5/6, pp.947-951, 1991。

【0099】

以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0100】

実施例

一般手法

各実施例では、別記しない限り、イオン伝導性膜（陽子交換膜、PEM）は、約20ミクロンの厚みであった。膜は、米国特許第5,547,551号、第5,635,041号および第5,599,614号（Bahar等）（これらの記載内容は、参照により本明細書に含まれる）に記載されているように延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンを過フッ素化スルホン酸樹脂（FLEMION（登録商標）、EW50）で含浸することにより調製された高Curley数（ $>10,000$ 秒）および高イオン伝導度を有する完全含浸膜であった。膜はCORE-SELECT（登録商標）と呼ばれ、WL Gore and Associates, Inc.（Exton, MD）から入手可能である。

【0101】

第一の触媒的に活性な金属を含む電極は、別記しない限り、手法Aに関して前記と同様に調製され、標的金属充填を生じた。電極は、炭素上に支持されたPt、イオン伝導性ポリマーおよび溶媒を包含する。電極は、 $0.05 \text{ mg Pt/cm}^2 \sim 0.4 \text{ mg Pt/cm}^2$ の範囲である白金充填を有した。

【0102】

以下の実施例2および4では、第二の触媒的に活性な金属の帯域を、電子ビーム物理蒸着（EB-PVD）により電極または膜の基板上に被覆または蒸着した。この手法では、典型的には6 in x 6 inである基板を真空小室中の4点ホルダー円形コンベヤー上に載せたが、ここでは各ホルダーを回転軸上に載せ、その各々は回転コンベヤーの主軸の周囲を回転可能であった。真空小室（直径1.5 m 長さ2 m）中の2 in. x 2 in. るつぼ中で純度99.95%の白金コインを熔融し、その後再冷却することにより、白金標的を調製した。るつぼも真空小室中に置いた。次に小室を拡散ポンプを用いて 10^{-4} torr未満（例えば 5×10^{-5} torr）に排気した。次に、加熱のために電子ビームを用いて白金標的を蒸発させて、白金を基板上に濃縮させた。蒸着中のホルダーの両回転軸周囲に試料を回転させ電池ことにより、蒸着コーティングの面積均一性を保証した。振動結晶微量天秤、検量曲線ならびに蒸着速度および時間を用いて、蒸着した白金帯域の量を測定した。帯域厚みおよび充填量を算定した。

【0103】

以下の実施例1～3および5では、MEAが定常状態に達した後に、I-V測定値を得た。

【0104】

各実施例では、膜と接触するカソードおよびアノードの面積は、実質的に同一であった。しかしながら、本発明を実施する場合、これらの面積は同一である必要はない。

【0105】

別記しない限り、MEA試験は、25 cm² 電極活性面積；ELAT（登録商標）ガス拡散媒体（E-TEK, Inc., Natick, MAから入手可能）；200 lb in/bolt torqueでの圧締め；ならびにGLOBE TECH（登録商標）コンピューター制御燃料電池検定場を用いて実行した。ガス拡散媒体は、約70%の黒鉛布および30%のポリテトラフルオロエチレンを含むと考えられた。圧締めは、流動場およびディフューザーへのMEAの圧縮を補償した。

【0106】

触媒および電極層をポリテトラフルオロエチレン裏地上に支持し、熱間圧縮を用いる転写法により裏地から膜に移動させた。別記しない限り、熱間圧縮は15 ton充填で160℃で3分間実行した。その後裏地を剥がし、被覆層（単数または複数）は膜の一側に結合され、中央に置かれたままにした。

【0107】

別記しない限り、対照MEAにはz勾配帯域が存在しない点を除いて、対照MEAは本発明のMEAと実質的に同一であった。

【0108】

実施例1

実施例1は、基板から膜または電極への移動の前に第二の触媒的に活性な金属を先ず基板上に蒸着する間接法を説明する。

【0109】

50 Å 白金コーティング帯域 (0.01 mg/cm²) を、EB-PVDにより薄片化PTFE基板裏地上に1 Å/秒で蒸着した。次に、転写法により触媒帯域を膜上に移し、50 Å 触媒帯域は膜の一側に結合され、中央に置かれたままにした。移行性

触媒により区分される膜の面積が、活性面積である。活性面積を覆うために、転写法を用いて、触媒添加電極 (0.3 mg Pt/cm^2) を触媒添加膜の各側に付着させた。したがって、MEAの一侧は、膜/電極界面に白金のz勾配帯域を有した。

【0110】

25 cm²の活性面積を有する調製MEAを各々、25 cm²活性面積燃料電池試験取付具または電池中のガスケット間に入れた。z勾配帯域を含有する電極を、それが酸化体（空気）と接触するカスケード方向に向けて配置した。次に試験取付具を、データ獲得のために燃料電池試験場に取り付けた。

【0111】

0 psigおよび15 psigでの電池圧を用いて、MEA性能を評価した。0 psig電池圧実験に関しては、それぞれ20℃および55℃の露点に加湿した水素および空気を用いて、60℃で電池を操作した。15 psig電池圧実験に関しては、15 psigとともに供給し、30℃および70℃の露点に加湿した水素および空気を用いて、75℃で電池を操作した。水素および空気流速を、所定の電池電流出力を生じるのに理論的に必要とされる化学量論値の2および3.5倍に設定した。

【0112】

図5は、0 psigでのMEAに関する種々の電流出力での燃料電池出力電圧を示す。z勾配触媒層を含有しなかった以外は実質的に同一であった対照MEAと比較して、本発明のMEAにおいて優れた性能が観察された。例えば、0.6 Vでは、参照では約820 mV/cm²に過ぎなかったのに対して、本発明のMEAはほぼ1200 mV/cm²を生じた（46%増）。

【0113】

同様に、図6は、15 psig電池に関するデータを示す。さらに、分極分析は、全範囲の電流密度に亘って性能改善を示した。例えば0.6 Vでは、実質的に同一であるがしかしz勾配カソードを含有しない対照MEAに関しては約1200 mV/cm²に過ぎなかったのに対して、z勾配カソードを含有するMEAはほぼ1600 mV/cm²を生じ（33%増）。電力密度も図6にプロットされている ($p = I \times V$) が、電力密度改善も明らかであった。

【0114】

図7は、15 psig電池に関する電極触媒体量活性分析を示す。質量活性は、活性領域中の触媒金属の単位質量当たりに生じた電流の量（または生成した交流電力）である。それゆえ、質量活性単位は、 $\text{mA}/\text{電流生成のための Pt 1 ng}$ （即ち $\text{mW}/\text{電力生成のための Pt 1 ng}$ ）である。0.6 Vでは、実質的に同一であるがしかし z 勾配カソードを含有しない対照MEAに関しては約2,000 $\text{mA}/\text{ng Pt}$ に過ぎなかったのに比して、 z 勾配カソードを有するMEAは、意外にも2,500 $\text{mA}/\text{ng Pt}$ を上回る値を生じた（即ち、25%増）。

【0115】

図8は、 z 勾配触媒帯域がカソードよりアノードの一部であった0 psigでのMEAに関するデータを示す。意外にも、分極分析は z 勾配アノードに関する性能の改善を明示した（0.6 Vで12%増）が、しかし改善は z 勾配カソードを有するMEAに関するものと同じほど大きくはなかった。

【0116】

実施例2

本実施例では、電極上の帯域の直接蒸着を、2つの帯域厚で実行した。蒸着は、EB-PVDにより実行した。その上に蒸着された z 勾配を有する触媒添加電極は、蒸着前は0.1 $\text{ng Pt}/\text{cm}^2$ の充填を有した。一試料に関しては、蒸着速度は0.2~0.3 Å/秒で50 Å帯域を達成した（0.01 $\text{ng Pt}/\text{cm}^2$ ）。0.1 Å/秒の速度で第二電極を被覆して、5 Å帯域を達成した（0.01 $\text{ng Pt}/\text{cm}^2$ ）。両試料に関しては、0.05 ng/cm^2 の白金を含有する電極（アノード）を用いた。

【0117】

0 psigおよび15 psigでの電池圧を用いて、MEA性能をさらに評価した。すべての実験に関して、0 psigでともに供給し、60℃の露点に加湿した水素および空気をを用いて、65℃で電池を操作した。水素および空気流速を、それぞれ所定の電池電流出力を生じるのに理論的に必要とされる化学量論値の1.2および3.5倍に設定した。

【0118】

図9は、0 psigでの電力出力改良を示す。対照MEAに関する240 mA/cm^2 から、

(i) 50 Å 蒸着に関する 460 mV/cm^2 への (92% 増)、そして (ii) 5 Å 蒸着に関する 510 mV/cm^2 への (113% 増)、0.6 V での電流密度の改善が観察された。意外に低充填 (薄い蒸着) 程、提供したこの電圧での増大率は大きかった。

【0119】

図10は、5 Å 試料に関する、電流密度および電力密度の両方に換算した、15 psig 電池圧での燃料電池性能を示す。データは、0.6 V での電流密度の440から 860 mV/cm^2 への増大を示し (95% 増)、ピーク電力密度の実質的増大を伴った。図10は、15 psig での電流密度に対する補償電池ポテンシャルとしての分極性能も示す。補償ポテンシャルに換算して分極曲線を表した場合、z 勾配カソードの電極触媒性能は、他のMEA構成成分の作用とは無関係に示される。補償ポテンシャルの比較により、図10は、MEA性能の改良はカソード性能の改良 (z 勾配層に起因する) により、他のいくつかの疑似二次作用からでないことを示した。

【0120】

図11は、15 psig での電極触媒体量活性および特定電力における対応する改善を示す。電極触媒利用における観察された強化は、電流/電力密度の強化に比例した。

【0121】

意外にも、0.6 V で見出された電流の%増大は、実施例1と比較して、実施例2において有意に高かった。さらに実施例2のMEAは、実施例1のMEAより少ない貴金属を有した。

【0122】

実施例3

本実施例は、EB-PVDと比較したDCマグネトロンスパッタリングを説明する。DCマグネトロンスパッタリングにより、薄片化PTFE裏地上の電極 (0.4 mg Pt/cm^2) を被覆した。厚み0.127 mm 純度99.9%の白金箔を標的として供し、真空小室基礎圧を $8 \times 10^{-4} \text{ torr}$ に保持した。特に、 10^{-4} torr 未満の真空を確立し、次にその中に高純度アルゴンを配合して、圧を $8 \times 10^{-4} \text{ torr}$ に上げた。白金蒸着速度は、 0.01 mg/cm^2 の白金充填 (50 Å) を達成するまで引き続き

約1Å/秒であった。このスパッター処理電極をカソードとして用いた。非スパッター化電極 (0.4 mg Pt/cm^2) は、アノードとして供した。

【0123】

0 psigおよび15 psigでの電池圧を用いて、MEA性能を評価した。0 psig電池圧実験に関しては、0 psigでともに供給し、それぞれ55℃および70℃の露点に加湿した水素および空気をを用いて、70℃で電池を操作した。15 psig電池圧実験は、80℃の電池温度で実施し、水素および空気はともに、15 psigで供給し、それぞれ60℃および75℃の露点に加湿した。すべての実験に関して、水素および空気流速を、それぞれ化学量論値の2および3.5倍に設定した。

【0124】

図12は、0.6 Vでの0 psigに関して、対照MEAに関する 820 mA/cm^2 から、スパッター化 α 勾配MEAに関する 1050 mA/cm^2 への電流密度の改善 (28%増) が認められることを示す。図13は、15 psig電池圧での燃料電池性能を示す。スパッター化カソードに関しては、 1200 mA/cm^2 (対照MEA) からスパッター化カソードに関する 1360 mA/cm^2 への電流密度の改善 (13%増) が認められる。それゆえ、実施例3における%増は、実施例2で観察されたもののようには大きくなかった。

【0125】

実施例4

EB-PVDおよびDCマグネトロンスパッタリングを用いて、白金で膜を被覆した。異なる試料に関する充填は、0.001、0.01、0.05および 0.1 mg Pt/cm^2 であった。膜の一侧を被覆した。被覆膜から、MEAを調製した。

【0126】

実施例5

間接転移法により、膜上に第二の触媒的に活性な金属の帯域 (50Å) を蒸着した。Pt/薄片化PTFEを膜に対して熱圧して、転写法によりPt蒸発層を膜に結合させた。薄片化PTFE層を剥がし、したがって、膜に結合した50Å Pt層の帯域を残した。次に、熱間圧縮により触媒添加電極 (0.3 mg Pt/cm^2) を付着させて、第一MEAを形成する。

【0127】

陰極活性相はまさに、膜に結合された薄い50Å Pt層により形成される電極構造であった。アノードは、0.2 mg Pt/cm²の充填を有した。

【0128】

0 psi g電池圧で、分極性能を評価した。それぞれ0/0 psi gでのアノードおよびカソードの両方を有する大気圧実験を、加湿ボトル中で約100%相対湿度に飽和させた水素および空気反応体を用いて、60℃電池温度で実施した。次に、アノード、水素およびカソード、空気、反応体をそれぞれ20/60℃で飽和させた。反応体流を、それぞれ水素および空気に関して化学量論値の2/3.5倍に設定し、化学量論的流れを分極曲線全体で保持した。

【0129】

図14は、一次および二次MEAの性能を示す。2つのMEA間で観察された性能の差は、50Å層がこの低充填でそれ自体における低活性を示すが、しかし電極触媒層および膜間の界面でのその存在は、電力改善を生じ、電極電流密度プロフィールを改善する。

【0130】

FE-SEM分析

存在する帯域を有さない電極の一比較試料(図15)に関して、ならびに電極上に蒸着された異なる帯域厚を有する3つの試料(図16~18)に関して、FE-SEM分析を実行した。図15~18に関しては、倍率は20Kxであり、電子ビームエネルギーは2 keVであった。分析は、相対的に均一の帯域蒸着を示し、図15~18はその代表的なものであった。概して、微細構造は、併合球状小節状およびボイスカー形態により示され、後者は、約0.1 mg/cm²の充填(500Å)で立証された(図18)。

【0131】

図15は、0.1 mg/cm² Pt充填を有し、第二の触媒的に活性な金属を有さない実施例2で用いたカソードの試料から得た。図15は、第二の触媒的に活性な金属の蒸着前に反応体拡散を可能にする電極多孔性を実証する。

【0132】

図16は、 0.1 ng/cm^2 Pt 充填を有し、しかしEB-PVDによる5Å帯域蒸着 (0.001 ng/cm^2) を伴う実施例2カソードの試料から得た。視野明度の小さいがしかし測定可能な増大は、図15対照と比較して、図16で明らかであった。明度増大は、図を通して均一であったが、これは、均一に蒸着された白金帯域を示唆する。電極は、蒸着にもかかわらず、依然として多孔性で且つ反応体拡散に対して開放性であった。

【0133】

図17は、 0.1 ng/cm^2 Pt 充填を有し、しかしEB-PVDによる50Å帯域蒸着 (0.01 ng/cm^2) を伴う実施例2カソードの試料から得た。視野明度のさらなる増大は、図16と比較した場合に観察された。球形白金小節が、約30～約70 nmの直径幅で、一般的に約50 nmで存在した。電極は、蒸着にもかかわらず、依然として多孔性で且つ反応体拡散に対して開放性であった。

【0134】

図18は、実施例2の場合と同様の、しかし蒸着前にPt 充填を伴わない電極の試料から得た。電極は、その場合、EB-PVDによる500Å Pt 帯域を装備した。さらに球状白金小節が存在し、約25 nm～約100 nm さらに特に約30 nm～約70 nmの、一般的に50 nmの直径幅を有した。しかしながら、さらに、棒形状構造体も存在した。これらの棒の直径幅は、約20 nm～約60 nm そして一般的に約40 nmであった。蒸着にもかかわらず、電極は依然として多孔性で且つ反応体拡散に対して開放性であった。

【0135】

データ要約

実施例1～5からのデータを以下に要約する：

【0136】

【表1】

実施例番号	帯域厚さ (Å)	圧力 (psig)	対照MEAに比較して0.6Vでの電流増加%
1	50	0	46
1	50	15	33
2	50	0	92
2	5	0	113
2	5	15	95
3	50	0	28
3	50	15	13

【0137】

実施例1～5は、第二の実施態様というより、本発明の第一の実施態様を示す。これらの実施例では、蒸着帯域とは別個の触媒的に活性な金属を有する電極を用いる。実施例6および7はさらに、本発明の第一の実施態様を説明するが、しかし二金属帯域の使用は伴わない。

【0138】

実施例6

PRIME A5510の名称でWL Gore & Assoc. から入手可能な触媒添加電極（白金上に担持されたカーボン。0.4 mg Pt/cm²を充填）を用いた。電極は、カーボン担持Pt、イオノマーおよび溶媒を含み、基板支持体上に配置され、逐次Pt/Ru EBPVDによる蒸着を施された。二金属帯域の充填は0.3 mg Pt/Ru/cm²（PtとRuの約50%原子比）で、蒸着帯域厚は1,500 Åであった。白金およびルテニウムの継続的蒸着層の各々は、約250 Å（等充填/層：0.05 mg 金属/cm²）で、振動結晶微量天秤で測定した場合、1 Å/秒の速度で蒸着された。

【0139】

継続的蒸着蒸着帯域のXRD分析を、図19に示す。回析パターンデータベースとの適合分析は一般に、非合金化PtおよびRu相の存在と一致した。

【0140】

3スポット／試料を分析して、均一性を立証するXPS分析も実行した。ワイドスパンサーベイXPSスペクトルを、図20に示し；白金領域（Pt 4f 遷移）に関する高分解能XPSスペクトルを図21に示し；そしてルテニウム領域（Ru 3d 転移）に関する高分解能XPSスペクトルを図22に示す。ワイドスパンスペクトルの分析（図20）は、蒸着帯域の主要構成成分がPtおよびRuであり、少構成成分はC、O、Fであり、そして微量構成成分はCuであることを確証した。しかしながら高分解能XPSスペクトルの分析（図21および22）は、PtおよびRu間の少なくとも多少の合金化の存在と一致した。Pt 転移に関して測定された結合エネルギー（71.7 eV）を、文献に基づいて、71.0～71.1の予測値から有意にシフトさせた。さらに、Ru 転移に関して測定された結合エネルギー（280.7 eV）を、金属Ruに関する文献に基づいた予測値（279.9～280.2 eV）から有意にシフトさせた。データは、Ruの酸化物の存在と一致した。

【0141】

実施例7

実施例6と同様の触媒添加電極に、IBAD（イオンビーム補助蒸着）の使用を伴う逐次PtRuEB-PVDによる蒸着を施し手、蒸発相の混合を助けた。蒸発二金属帯域の充填は0.1 ngPtRu/cm²（50% a/a）で、総帯域厚は500 Åであった。帯域内の10の層の各々の厚みは50 Åで、充填／層は0.01 ng金属/cm²であった。Ar⁺ビームを用いて、Ar⁺銃を2 keV、40Wおよび8 mAビーム電流で操作した。振動結晶微量天秤で測定した場合、蒸着速度は1 Å/秒であった。

【0142】

この継続的蒸発化イオンビーム処理電極触媒層に関するXRD分析を、図23に示す。

【0143】

それゆえ、実施例1～7は、本発明の第一の実施態様を示す。以後の付加的実施態様8～14は、本発明の第二の実施態様を示す。これらの付加的実施態様においては、触媒添加電極基板よりむしろ非触媒添加電極で二金属帯域の蒸着を実行した。実施例8～11ではスパッタリングを用い、一方、実施例12～14では、物理蒸着を用いた。

【0144】

実施例8

E-TEKからELAT（商標）ガス拡散媒体（非触媒添加）を入手した。厚みは約1/2 mmであった。ELAT（商標）ガス拡散媒体（非触媒添加電極）および6 ml薄片化PTFEシートを、拡散ポンプを用いて約 10^{-4} torrに排気した真空小室（直径1.5 m 長さ2 m）中に入れた。マウントおよび円形コンベヤーは蒸着過程中は回転し、これが触媒均一性を保証するのに役立った。

【0145】

DCマグネトロンスパッタリングを蒸着法として用いた。マグネatron単位は、2つの触媒標的物質（供給源）を充填された直径6インチマグネトロンスパッタ源：Pt箔標的（厚み0.127 mm 純度99.9%）およびRu箔標的（厚み0.127 mm 純度99.9%）（これらはAfaまたはGoodfellowから入手可能）から成った。図24は、スパッタリング実行のために用いた実験装置を示す。二重（多重）標的スパッタリングを用いて、2つの金属を同時に気化させ、即ち、2つの標的を同一マグネatron単位上に載せた（スポット溶接）。基板上の触媒金属の所望の原子比を達成するために、検量を実行した。標的金属の相対表面積を変え、蒸着相の組成を相対表面積の一関数として分析した。

【0146】

本実施例では、二重標的マグネトロンスパッタリングを用いて、3つの異なるPt-Ru触媒充填物を調製した：50原子% PtおよびRuの公称組成で0.1、0.3および0.6 mg Pt/Ru/cm²（即ち、Pt 1原子/Ru原子）。典型的条件は、基礎圧= 8×10^{-4} torrおよび蒸着速度= $1 \sim 10 \text{ \AA}/\text{秒}$ であった。ガラス湿潤性スライドをすべての実行に用いた。Pt/Ru触媒を（i）ELAT基板の「活性」側（この場合、活性側とは、通常燃料電池取付中に触媒層に対して配置される側である）、および（ii）薄片化PTFE物質の一側にスパッタリングし、その上に蒸着させた。真空触媒添加が起きている間の基板の二重回転は、コーティング均一性を保証するのに役立った。蒸着速度は、振動結晶微量天秤で測定した場合、平均で $6 \text{ \AA}/\text{秒}$ で、マグネatron電力範囲は250～500 W 490～570 Wdcバイアスおよび450～900 mA r+フラックスであった。有効帯域厚は、0.1、0.3

および0.6 mg Pt Ru/cm² 帯域充填に関してそれぞれ500、1,500および3,000 Åであった。

【0147】

EDAX分析

0.3 mg Pt Ru/cm² (1,500 Å 帯域厚) を有する試料およびそれぞれのガラス湿潤性スライドを分析して、蒸着化帯域の組成および構造を確定した。走査(図25)は、分光計の分解能内では、PtおよびRu元素のみがPt/Ru=53.73%/46.27%の比で存在し、即ち標的比に関する差は10%未満であった、ということを示した。

【0148】

XRD分析

Cu K α 源を用いたSiemens回析計により、X線回析(XRD)分析を実行した。図26は、XRDスペクトルを示す。比較のために、Ptの回析線(fcc)(文献からJCPDS 04-0802)もしたに比較した。Pt Ruスパッタ電極触媒層は、Pt fcc構造の特徴的回析ピークを示した。しかしながら、二金属試料の回析線は、JCPDEデータベース中のPtの同一鏡映に関して低い値にシフトした。二金属試料におけるシフトは、純Pt試料と比較して-0.22度である。この証拠は、スパッタ化帯域中のPt Ru合金の存在と一致する。この合金化は、純Ptの格子パラメーターと比較した場合のfcc格子の格子パラメーターの変化として反映される。さらに、正方晶系RuO₂ (jcpds21-1172) またはRu(hcp) (JCPDE 6-663) 相を説明する鏡映線は見出されなかった。

【0149】

XPS分析

Physical Electronics Quantum 2000走査ESCA分光計を用いて、X線光電子分光(XPS)測定を実施した。0.3 mg Pt Ru/cm² (50% a/a Pt/Ru 公称標的比) 二重標的スパッタ電極の、ならびにスパッター化薄片化PTFEの試料を分析した。3スポット/試料を測定して、均一性を立証した。図27および28は、それぞれスパッター化ガス拡散媒体およびPTFE電極素子に関するワイドスキャンスペクトルを示す。ワイドスキャンXPS分析は、電極層に関

する主要構成成分がPtおよびRuであり、そして微量のZnおよびCuが存在することを確証した。合金に関するPt/Ru原子比は、Pt 4fおよびRu 3p 3転移の面積を調べることにより立証し得るが、この場合（3つの試料採取スポットに関して平均化）Pt/Ruは、スパッタ化ELAT物質に関するPt 4f（面積）/Ru 3p 3（面積）=14.17/16.03（即ち0.88）およびスパッター化PTFE基板に関する15.25/14.00（即ち1.09）とほぼ等しい。両比は、標的1/1比から許容可能誤差内である。PtおよびRu転移の結合エネルギー（BE）の分析は、スパッター化層中のPtおよびRuが金属状態で存在し、PtまたはRu酸化物の存在の証拠はなかったことを示した。PtおよびRu間の電子陰性度の差（PtはRuより小さい）のために、格子中の両原子間の電荷移動が予測され、したがって、Pt-Ru結合を分極化する。この電荷移動は次に、BEシフトを生じると予測される。PtRuスパッター化相に関するPt 4f_{7/2}移動はBE=71.7 eVを示し、一方、文献中に見出される元素Ptに関するBEは、71.1~71.2 eV（71.07 eV）（2値）、71.2 eV（13値）、71.0 eVである。これは、0.5~0.6 Vの化学シフトを表す。その場合のBEにおけるこのシフトは、スパッター化相中のPtおよびRu間の合金化を示唆する。Ru 3d_{5/2}転移（BE=280.1 eV）に関して同一分析を実施したが、予測文献値（279.94, 280.2（7値）、280.0および280.1（2値）eV）からのシフトは検出されなかった。PtおよびRu転移はともに、BE=285.00 eVでの炭素（参照）転移を参照した。図29および30は、PtRuスパッター化ガス拡散媒体電極に関する2つの試料に関する（3スポット/試料）それぞれPt領域（Pt 4f転移）およびその脱回旋スペクトルに関するXPSスペクトルを示す。図31および32は、それぞれRu領域（Ru 3d転移）およびその脱回旋スペクトルに関するXPSスペクトルを示す。

【0150】

分極性能

MEA調製：

スパッター化PtRu/ELATガス拡散媒体電極を先ず、イソプロパノール中の（950 EW）陽子伝導性ポリマーの4.5%（w/w）混合物で前処理した。溶液を

ガス拡散電極の触媒添加側に塗って、実質的にすべての溶媒が蒸発するまで、熱銃を用いて約80℃で乾燥した。次に前処理電極を、アノード半電極としてのCORE-SELECT（登録商標）プロトン伝導性膜（膜厚25 μ m 950 EW イオノマー含浸）に熱圧した。標準CORE電極（0.3 mg Pt/cm² 充填）をカソードとして用いた。

【0151】

二金属Pt-Ru電極触媒帯域の使用を伴うMEA性能の比較のための参照点を提供するために、Ptスパッター化アノード（充填=0.1 mg Pt/cm²）を含むMEAも調製した。二金属二重標的スパッター化アノードと同一マグネトロンスパッタリング単位および同一蒸発条件を用いて、これらのアノードを調製した。この電極をアノード半電池としてCORE-SELECT（登録商標）プロトン伝導性膜（25 μ m 950 EW）にこの電極を熱圧することにより、これらの参照アノードを用いたMEA（これらはイオノマー前処理した）も調製した。標準対照電極（0.1 mg Pt/cm² 充填；WL Core & Associatesからプリメラ5510の名称で入手可能）は、カソードとして用いた。

【0152】

MEA検定：

25 cm²の電極活性面積を有するMEAを、カソード（対照）側における拡散体としてELATを用いて、標準燃料電池技術燃料電池取付具に載せた。次に、標準ガスケット物質を用いて取付具を約200 lb in/ボルトトルクにつかみ下げて、次に状態調節および検定のためにScribner and Assoc. 電子充填を用いて、GLOBE TECH燃料電池試験プラントと接続した。水素/空気特性化を先ず60℃電池温度で実行し、大気圧で散布ボトルによりそれぞれ60℃/60℃でアノードおよびカソード飽和させた。次に、80℃電池温度で特性化を実行し、それぞれ90℃/75℃で、それぞれアノードおよびカソードに関して30/30 psigの電池バック圧で、アノードおよびカソード飽和させた。両方の場合に、1.2/3.5の化学量論ベースの流量を用いた。MEAの適正状態調節後および流れ上で少なくとも1日後に、定常状態で分極性能を得た。0.6 Vおよび約0.4 VおよびOCV間で電池ポテンシャルを循環さ電池ことにより、MEAの状態調節を成し遂げた。50 mV段階での電池ポテンシャルを変え、充填ベース流での定常状態電流密度（総電池アンペア数に比

例する反応体流量)を記録することにより、分極曲線を得た。2種類のCO/H₂混合物:5 ppmおよび50 ppmCOを用いて高温/圧試験条件で、改質油特性化を
 実行した。試験戦略は、まず、定常状態出力達成時のH₂/空気供給におけるMEAの特性化を包含した。次に、5 ppmCO燃料を注入し、このアノード供給を用いて0.6 Vで一夜(少なくとも10時間)、MEAを安定させた。次に、毒性化供給によるアノードに関する定常状態飽和が達成された後、分極曲線を得た。その後、50 ppmCO/H₂燃料を注入し、MEAを再び0.6 Vで一夜安定させた。その期間後に、定常状態分極曲線を得た。

【0153】

図33および34は、それぞれ純H₂およびH₂/COアノード供給におけるPtスパッター化アノードに関する分極性能(電池ポテンシャルおよび電力密度体電流密度)を示す。図35および36は、それぞれ純H₂およびH₂/COアノード供給に関するPtRuスパッター化アノードを有するMEAに関する対応する評価を示す。表1は、H₂およびH₂/CO混合物(CO濃度5および50 ppm)における0.6 Vでの電流密度として表された性能を要約する。結果は、意外にも、純H₂アノード中での供給PtRu二金属スパッター化アノードの実行に際して、スパッター化Pt(単一金属)電極と比較した場合、電流密度/出力の約20%の改善を生じたことを示した。5 ppmCO/H₂アノード供給の存在下では、二金属スパッター化アノードは0.6 Vで84%の出力改善を生じ、50 ppmレベルでは、改善は約82%であった(すべてスパッター化Pt(対照)電極と比較)(表1参照)。

【0154】

クリーン(H₂のみ)反応体供給における性能を考慮に入れてアノードの耐被毒性をさらに特性化するために、耐被毒性関連ラムダパラメーター(Λ)(固定電圧参照(例えば0.6 V)で $\Lambda = (i_{H_2} - i_{COH_2}) / i_{H_2}$ と定義される)を用い得る。この方程式では、100%耐被毒性を有する電極(即ち、 $i_{H_2} \approx i_{COH_2}$)は、 $\Lambda \rightarrow 0$ を生じる。次に毒性化供給において全体的に毒性化され、「運転停止」される電極(即ち $i_{COH_2} \rightarrow 0$)は、 $\Lambda \approx 1$ を生じる。耐被毒性改良を示す電極触媒は小 Λ を生じる。表1は、このラムダパラメーターに関する結果を示す。

データは、純水素中の二金属アノードの性能に関連して、Ptスパッター化アノードは5 ppmCOレベルで性能の67%定価を、50 ppmレベルCOで88%低下を蒙るが、これに比して純水素供給、PtRuスパッター化アノードは5 ppmCOで49%だけ、50 ppmCOで82% (6%少ない) 減少する、ということを実証する。

【0155】

耐被毒性ラムダパラメーターを以下にさらに言及する。本発明のMEAは、CO/水素供給を受けた場合、以下の：

5 ppmCOを伴う水素供給を施された場合、0.65またはそれ以下、さらに好ましくは0.50またはそれ以下、さらに好ましくは0.25またはそれ以下；および／または

50 ppmCOを伴う水素供給を施された場合、0.85またはそれ以下、さらに好ましくは0.60またはそれ以下、の優れたラムダパラメーターを提供し得る。

【0156】

本発明に関する電流密度も本明細書中に言及されている。本発明のMEAは、CO/水素供給を受けると、0.6 Vで少なくとも：

5 ppmCOを伴う水素供給を施された場合、350 mA/cm²の、好ましくは450 mA/cm²の、さらに好ましくは少なくとも500 mA/cm²の；および／または

50 ppmCOを伴う水素供給を施された場合、150 mA/cm²の、好ましくは175 mA/cm²の、さらに好ましくは200 mA/cm²の、電流密度を提供し得る。

【0157】

実施例9

電極素子調製

ELATガス拡散媒体および6 ml薄片化PTFEシートを含めた電極素子を、拡散ポンプを用いて約 10^{-4} torrに排気した真空小室（直径1.5 m 長さ2 m）中に入れた。6" x 6" ガス拡散媒体基板を4点ホルダー円形コンベヤーに載せた。マウントおよび円形コンベヤーは各々回転し、したがって均一コーティングを保証するのに役立った。DCマグネトロンスパッタリングを用いた。二重標的スパッタリングを用いて、PtおよびSn (Sn)を含む二金属電極触媒帯域を調製した。

【0158】

ユニットは、2つの触媒物質標的を充填させた直径6" マグネトロンから成っていた。標的の明細を以下に示す：Pt箔（50 mm x 50 mm、厚み0.127 mm、純度99.9%（Alfa））およびSn箔（厚み0.1 mm、プラトロニック、純度99.998%）。

【0159】

検量実験は、所望の組成を提供するために用いられる標的物質の相対量を確立するのに役立った。蒸着帯域のその後の組成を、検量目的のために分析した。この検量過程は、各金属がスパッタリングされる元素に固有の特性である異なるスパッタリング収量を有するために必要であったが、標的領域表面積比は必ずしも蒸発相組成比と直接相関しない。

【0160】

異なるPt/Sn原子比を有する3つの異なるPtSn触媒組成物を、二重標的マグネトロンスパッタリングを用いて調製した：40、20および15% Snを有するPt層を、約0.3 mg PtSn/cm²の充填により生成した。典型的条件は基礎圧=8 x 10⁻⁴ torrおよび蒸着速度=1~10 Å/秒であった。ガラス湿潤性スライドをすべての実行に用いた。PtおよびSnをスパッター化し、ELAT電極の活性側（この場合、活性側とは、通常燃料電池取付中に触媒層に対して配置される側である）、ならびに薄片化PTFE物質の側にスパッタリングし、その上に蒸着させた。真空触媒添加が起きている間の基板の二重回転は、コーティング均一性を保証するのに役立った。次に、振動結晶微量天秤で測定した場合、平均で6 Å/秒の蒸着速度で電極触媒層を被覆して特定標的の充填とした。マグネトロン電力範囲は250~500 W、490~570 Vdcバイアスおよび450~900 mA Ar+フラックスであった。

【0161】

電極素子特性化

EDAX分析

二重標的のスパッタリングによりPtSn蒸着帯域を調製し、分析して、蒸着物の組成および構造を決定した。図37、38および39は、それぞれ所望量のS

n : 40%、20%および15% Sn (原子%) に関する0.3 mg充填PtSn蒸着のエネルギー分散性X線(EDAX)スペクトルを示す。走査は、(分光計の感度内で) これら2つの素子(PtおよびSn)だけが存在し、そしてその元素は、40%、20%および15% Sn 標的化原子比に対してPt/Sn=62%/38%、78%/22%および84%/16%の近似比で存在した。

【0162】

XRD分析

図40、41および42は、それぞれ40%、20%および15% Sn 標的化原子比電極に対するX線回折(XRD) 特色を示す。ディフラクトグラムの分析は、すべての場合に、相変化が(純)Ptfcc回折線からのシフトが観察されることを示した。これらの変化は、合金相の存在と一致する。

【0163】

回折パターンデータベースとの適合分析も、多合金相の存在と一致した。例えば、40%組成物が回折ピークを有したが、これは、PtSnおよびPtSn₃相の存在を示し得る。例えば20%系は、SnPt₃、SnおよびPtSnの回折回折帯域の存在を示した。15% Sn系は、SnPt₃およびSn相の存在を示唆する回折パターンを示した。

【0164】

実施例10

電極素子調製

ELATガス拡散媒体および6 ml薄片化PTFEシートを含めた電極素子を、拡散ポンプを用いて約 $<10^{-4}$ torrに排気した真空小室(直径1.5 m 長さ2 m) 中に入れた。6" x 6" ガス拡散媒体基板を4点ホルダー円形コンベヤーに載せた。マウントおよび円形コンベヤーは各々回転した。DCマグネトロンスパッタリングを用いた。二重標的スパッタリングを用いて、二金属PtCr帯域を蒸着した。

【0165】

スパッタリングユニットは、2つの触媒物質標的を充填させた直径6" マグネトロンから成っていた。標的の明細を以下に示す：Pt箔(50 mm x 50 mm 厚

み0.127 mm 純度99.95% (Alfa)) およびCrスパッタリング標的 (50.8 mm x 31.8 mm 純度99.98%) 。

【0166】

約0.3 mg Pt/Cr/cm²の公称充填で25原子% Crを有する電極を調製した。典型的条件は基礎圧=8 x 10⁻⁴ torrおよび蒸着速度=1~10 Å/秒であった。ガラス湿潤性スライドをすべての実行に用いた。PtおよびCrをスパッター化し、ELAT基板の活性側、ならびに薄片化PTFEの一侧に蒸着させた。基板の二重回転を用いた。振動結晶微量天秤で測定した場合、平均で6 Å/秒の蒸着速度で電極触媒帯域を被覆して特定標的の充填とした。マグネトロン電力範囲は250~500 W 490~570 Vdcバイアスおよび450~900 mA r+フラックスであった。

【0167】

電極素子特性化

EDAX分析

二重標的のスパッタリングにより調製したPt/Cr電極触媒を分析して、蒸着物の組成および構造を決定した。図43は、所望の(標的化) 25% Cr (原子%) の0.3 mg充填Pt/Cr蒸着のEDAXスペクトルを示す。走査は、(分光計の感度内で) 主にこれら2つの素子(PtおよびCr)が存在し、そしてその元素は、Pt/Cr=74%/26%で存在することを示した。

【0168】

XRD分析

図44は、スパッター化試料のXRDスペクトルを示す。回析パターンデータベースとの適合分析は、非合金化Pt相に加えて、Pt₃Cr相の存在と一致した。

【0169】

実施例11

電極素子調製

ELATガス拡散媒体および6 ml薄片化PTFEシートのような電極素子を、拡散ポンプを用いて約<10⁻⁴ torrに排気した真空小室(直径1.5 m 長さ2 m) 中に入れた。6" x 6" ガス拡散媒体基板を4点ホルダー円形コンベヤーに載

せた。マウントおよび円形コンベヤーは各々回転した。DCマグネトロンスパッタリングを用いた。本実施例では、二重標的スパッタリングを用いて、二金属PtMo蒸着帯域を調製した。

【0170】

本ユニットは、2つの触媒物質標的を充填させた直径6" マグネトロンから成っていた。標的の明細を以下に示す：Pt箔（50 mm x 50 mm 厚み0.127 mm 純度99.9% (Alfa)）およびMo箔（150 mm x 300 mm 厚み0.1 mm 純度99.95%）。相対量の標的物質を変更し電池検量実験を実行した。

【0171】

約0.3 mg PtMo/cm²の公称充填で25原子%Moを有する電極を調製した。典型的条件は基礎圧=8 x 10⁻⁴ torrおよび蒸着速度=1~10 Å/秒であった。ガラス湿潤性スライドをすべての実行に用いた。次にPtおよびMoを、ELAT基板の活性側、ならびに薄片化PTFE物質の一側上にスパッター化した。真空触媒化が起きている間は、基板の二重回転を用いた。次に振動結晶微量天秤で測定した場合、平均で6 Å/秒の蒸着速度で電極触媒帯域を被覆して特定標的の充填とした。マグネトロン電力範囲は250~500 W 490~570 Vdcバイアスおよび450~900 mA r+フラックスであった。

【0172】

電極素子特性化

EDAX分析

二重標的スパッタリングにより調製したPtMo電極触媒を分析して、組成および構造を決定した。図45は、所望の（標的化）25%Mo（原子%）の0.3 mg 充填PtMo蒸着のEDAXスペクトルを示す。走査は、分光計の感度内で、これら2つの素子（PtおよびMo）が存在する主要元素であり、そしてその元素は、Pt/Mo=74%/26%で存在することを示した。

【0173】

XRD分析

図46は、スパッター化試料のXRDスペクトルを示す。回析パターンデータベースとの適合分析は、非合金化Pt相に加えて、Pt₃Mo相の存在と一致し

た。

【0174】

実施例12～14は、逐次EB-PVDを用いて帯域を蒸着した二金属系を示す。特定実施例を説明する前に、先ず一般的方法を説明する。

【0175】

一般的方法

ELATガス拡散媒体および6 ml薄片化PTFEシートのような電極素子を、拡散ポンプを用いて約 10^{-4} torrに排気した真空小室（直径1.5 m 長さ2 m）中に入れた。6" x 6" ガス拡散媒体基板を4点ホルダー円形コンベヤーに載せた。マウントおよび円形コンベヤーは各々回転し、したがって、コーティング中の実質的均一性を保証するのに役立った。触媒を気化さ電池ための手段として、電子ビーム-物理蒸着（EB-PVD）を用いた。

【0176】

蒸発器は、各々PtまたはRuコイン（純度99.95%）を投入した2つの2" x 2" るつばから成っていた。各るつばへの金属供給源を先ず再熔融し、次に単一電子ビーム源を用いて一時に一供給源を蒸発させた。切り換えメカニズムは、電子ビーム下での選定るつば（PtまたはRu）の設置を可能にし、したがってある単一電子ビーム源を用いた異なる金属の蒸発を可能にした。選定金属源を投入したこの選定るつばを次に再熔融し、蒸発させた。同一電子ビームを用いた各るつばの交互切り換えを次に用いて、継続的に2つの異なる触媒金属を蒸発させた。典型的コーティング条件は、基礎圧 $=5 \times 10^{-5}$ torrおよび蒸着速度 $=1 \sim 0.1$ Å/秒であった。PtRu型の二金属電極触媒を、2つ（PtおよびRu）の金属蒸発源の逐次EB-PVDを用いて調製した。蒸着帯域中の元素の所望比が達成され得るように、検量実験を実行した。

【0177】

標的化50原子%PtRuを有し（即ち、Pt1原子/Ru原子）、0.3および0.1 mgPtRu/cm²の公称充填を有する電極を、逐次EB-PVDを用いて調製した。異なる実験中は、個々の層厚を変え、いくつかの実行では、イオンビーム補助蒸着（IBAD）技法も実行して、層間のさらなる混合を誘導した。全実行

に関して、典型的条件は基礎圧＝ 8×10^{-4} torrおよび蒸着速度＝ $1 \sim 10 \text{ \AA} / \text{秒}$ であった。ガラス湿潤性スライドをすべての実行に用いた。PtおよびRu金属を蒸発させ、ELAT基板の「活性」側、ならびに薄片化PTFE物質の一側上に蒸着した。真空触媒化が起きている間の基板の二重回転は、コーティングの均一性を保証するのに役立った。

【0178】

実施例12

ELATガス拡散媒体および薄片化PTFE電極素子に逐次PtRu EBE-PVDを施した。電極の所望最終充填は、 $0.3 \text{ ng Pt Ru} / \text{cm}^2$ で、したがって 1500 \AA （総Pt等価有効厚約 750 \AA および総Ru等価有効厚約 750 \AA ）の総電極有効厚を形成した。本発明のこの実施態様では、各々 250 \AA （等充填／層 $0.05 \text{ ng 金属} / \text{cm}^2$ ）の逐次（Pt-Ru-Pt-Ru等）蒸発層を蒸着させて、電極触媒層を形成した。振動結晶微量天秤で測定した場合、 $1 \text{ \AA} / \text{秒}$ の速度で各層を蒸着した。

【0179】

電極素子特性化

XRD分析

図47は、連続的蒸発試料のXRDスペクトルを示す。回析パターンデータベースとの適合分析は、非合金化PtおよびRu相の存在と一致した。

【0180】

XPS分析

$0.3 \text{ ng Pt Ru} / \text{cm}^2$ （50% a / a Pt / Ru公称標的比）逐次（ $250 \text{ \AA} / \text{層}$ ）ELATガス拡散媒体触媒化電極の試料を、XPSを用いて分析した。前記と同様に、3スポット／試料を測定して、コーティングの均一性および組成を立証した。図48は、 250 \AA 連続蒸発電極に関するXPSワイドスキャンスペクトルを示す。ワイドスキャンは、電極触媒層の主要構成成分がPtおよびRuであり、そして少量のNおよびFが存在することを確認した。炭素も存在し、ガス拡散媒体支持体が炭素を含有したことも言及され得る。蒸発電極触媒層上の表面Pt / Ru原子比は、Pt 4fおよびRu 3p 3転移の面積の比を調べることにより測

定し得るが、この場合（3つの試料採取スポットに関して平均化） Pt/Ru は、 $Pt\ 4f$ （面積）/ $Ru\ 3p\ 3$ （面積） $=40.23/0.893$ （即ち45）とほぼ等しかった。完全混合50% a/a 層（比は約1）に関するこの比のおおきさ対予測値は、XPSが表面感受性技法であることを考慮に入れて、逐次蒸発層（約250Å/層）が層間で十分に混合されなかったことを示唆した。XPS測定比 $Pt/Ru=45/1$ は、その場合、最終蒸発層（即ち、 Pt ）の表面組成を反映する。したがって、この Pt 層は、直ぐ下の Ru 蒸発層と十分混合されない。

【0181】

高分解能スキャンを用いて、 Pt および Ru 元素の結合エネルギー（BE）位置の分析を実行した。 $Pt\ Ru$ 連続EB-PVD相に関する $Pt\ 4f_{7/2}$ 移動は $BE=71.7\ eV$ を示し、一方、文献中に見出される元素 Pt に関するBEは、71.0~71.1 eVであり、したがって約0.6 Vの化学シフトを表す。 Pt 結合エネルギーのシフトは、 Pt および Ru 元素間の合金化と一致する。

【0182】

XRD（バルク）およびXPS（表面感受性）データは、表面 Pt/Ru 合金相を伴うバルク非合金化 Pt および Ru 層を含む電極触媒層と一致した。

【0183】

$Ru\ 3d_{5/2}$ 転移に関して実施した同一分析は、 $BE=280.8\ eV$ の結合エネルギーを明示し、したがって金属ルテニウムに関する予測文献値（279.9~280.0 eV）からの観察可能シフトを示した。この結果は、表面 Ru の電子状態は金属 Ru （即ち Ru^0 ）と一致しないが、 RuO_2 とはよく似ていることを示す。 Pt および Ru 転移はともに、 $BE=285.00\ eV$ での炭素（参照）転移（ $C1s$ ）を参照した。

【0184】

図49は、 Pt 領域（ $Pt\ 4f$ 転移）に関するXPSスペクトルおよび連続蒸着EB-PVD電極に関するその脱回旋スペクトルを示す。図50は、 Ru 領域（ $Ru\ 3d$ 転移）に関するXPSスペクトルを示す。

【0185】

実施例13

ELATガス拡散媒体および薄片化PTFE電極素子を、逐次PtRuEB-PVDにより調製した。電極の所望最終充填は、 $0.1 \text{ mg Pt Ru} / \text{cm}^2$ (50% a/a) で、したがって500 Å (総Pt等価有効厚約250 Åおよび総Ru等価有効厚約250 Å) の総電極有効厚を形成した。本発明のこの実施態様では、逐次 (Pt-Ru-Pt-Ru等) 「薄い」 蒸発層 (合計10層。0.01 mg金属/cm² の等充填/層での50 Åの5層の各金属) を蒸着させて、電極触媒層を形成した。振動結晶微量天秤で測定した場合、1 Å/秒の速度で各層を蒸着した。この戦略は時間が掛かるがしかし、薄い触媒層の蒸着を可能にし、したがってより均質な電極触媒層を生じ、その後の蒸発相間の混合に好都合である。

【0186】

電極素子特性化

XRD分析

図51は、連続的蒸発試料 (50 Å/層で) のXRDスペクトルを示す。スペクトル検査は、250 Å金属層の物理蒸着 (実施例12) により得られるものより複雑な構造を示す。非合金化Ruに関連する相はこの場合はあまり顕著でなく、Ptfcc (面立方中心化) 回析はシフトしたように見え、したがって合金化を示唆することが分かる。さらに、Pt (非合金化) 相に対応する肩回析も見られる。XRD分析 (バルク特性化法) はその場合、非合金化PtおよびRu相に伴う、合金化PtRu相の存在と一致する。

【0187】

XPS分析

$0.1 \text{ mg Pt Ru} / \text{cm}^2$ (50% a/a Pt/Ru公称標的比) 逐次PtRuEB-PVD (50 Å/層) ELATガス拡散媒体触媒化電極の試料を、XPSを用いて分析した。2スポット/試料を分析した。サーベイ走査を実行して、蒸着の表面組成を決定した。図52は、50 Å連続蒸発電極に関するサーベイ走査を示す。XPS (ESCA) 走査は、電極触媒層の主要構成成分がPtおよびRuであり、そしてN、OおよびFも存在することを確認した。炭素も存在することが判明した。前記と同様に、蒸発電極触媒層上の表面Pt-Ru原子比は、Pt4fおよびRu3p3転移の面積の比を調べることにより測定し得るが、この場合 (2つ

の試料採取スポットに関して平均化) Pt/Ru は、 $Pt4f$ (面積) / $Ru3p3$ (面積) = $29.6 \pm 1.8 / 2.7 \pm 0.3$ 、即ち 11.0 ± 1.8 である。相対的に厚い 250 \AA 相 (測定 Pt/Ru 比は約45; 実施例12) の物理蒸着により得られるものと比較した場合、この比の大きさは、より薄い層の逐次蒸発がより均質な電極を形成し、層間混合を可能にするのにより有効であることを示す。 Pt および Ru 元素の結合エネルギー (BE) 位置の分析を、高分解能スキャンを用いて実行した。スパッター-清浄化 Pt の一片も分析して、 Pt に関する参照スペクトルを提供した。図53は、 Pt 領域 ($Pt4f$ 転移) に関するXPSスペクトルおよびこの連続蒸着EB-PVD電極に関するその脱回旋スペクトルを示した。図54は、同一系に関する Ru 領域 ($Ru3d$ 転移) に関するスペクトルを示す。

【0188】

この連続EB-PVD電極触媒構造に関する $Pt4f_{7/2}$ 移動は $BE = 70.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ (285.0 eV の $C(1s)$ 結合エネルギーを参照して2つの測定値の平均として得られた値) の結合を示した。スパッター化 Pt 箔 (対照物質) に関するBEは、 $71.0 \pm 0.0 \text{ eV}$ であった (分光計フェルミレベルを参照)。結合エネルギーにおけるこの観察されたシフトは、 $PtRu$ 合金化と一致する。

【0189】

$Ru3d_{5/2}$ 移動に関して、同一分析を実施し、これは $BE = 281.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ の結合エネルギーを明示した。この結果は、 RuO_2 の存在と一致した。

【0190】

分極性能

MEA調製

0.1 ng の $PtRu/cm^2$ EB-PVD触媒化ELATガス拡散媒体電極を先ず、イソプロパノール中のフレミオン (950 EW) 陽子伝導性ポリマーの4.5% (w/w) 溶液で前処理した。溶液をガス拡散電極の触媒添加側に塗って、溶媒が蒸発するまで、熱銃を用いて約 80°C で乾燥した。次に前処理電極を、アノード半電極としてのCORE-SELECT (登録商標) 陽子伝導性膜 (膜厚 $25 \mu\text{m}$ 950 EW) に熱圧した。標準参照電極 (0.3 ngPt/cm^2 充填) をカソードとして用いた (PRIMEA 5510, WL Gore & Associatesから入手可能)。

【0191】

MEA検定：

25 cm²の電極活性面積を有するMEAを、カソード（対照）側における拡散体としてELATを用いて、標準燃料電池技術燃料電池取付具に載せた。次に、標準ガスケット物質を用いて取付具を約200 lb in/ ボルトトルクにつかみ下げて、次に状態調節および検定のためにScribner and Assoc. 電子充填を用いて、GLOBE TECH燃料電池試験プラントと接続した。

【0192】

水素／空気特性化を先ず60℃電池温度で実行し、大気圧で散布ボトルにより60℃／60℃でアノードおよびカソード飽和させた。二次評価条件は80℃電池温度で、それぞれ85／75℃で、それぞれアノードおよびカソードに関して30/30 psigの電池バック圧で、アノードおよびカソード飽和させた。両方の場合に、1.2/3.5の化学量論ベースの流量を用いた。MEAの適正状態調節後および流れ上で少なくとも1日後に、定常状態で分極性能を得た。0.6 Vおよび約0.4 VおよびOCV間で電池ポテンシャルを循環させ電池ことにより、MEAの状態調節を成し遂げた。50 mM段階での電池ポテンシャルを変え、充填ベース流での定常状態電流密度（総電池アンペア数に比例する反応体流量）を記録することにより、分極曲線を得た。

【0193】

2種類のCO／H₂混合物：5 ppmおよび50 ppmを用いて高温／圧試験条件で、改質油特性化を実行した。試験戦略は、先ず、定常状態出力達成時のH₂／空気供給におけるMEAの特性化を包含した。次に、5 ppmCO燃料を注入し、このアノード供給を用いて0.6 Vで一夜（少なくとも10時間）、MEAを安定させた。次に、毒性化供給によるアノードに関する定常状態飽和が達成された後、分極曲線を得た。その後、50 ppmCO／H₂燃料を注入し、MEAを再び0.6 Vで一夜安定させた。その期間後に、定常状態分極曲線を得た。図55および56は、それぞれ純H₂および改質油供給に関する逐次PtRuB-PVD触媒化アノードに関する分極性能を示す。表2は、H₂およびH₂／CO混合物（CO濃度5および50 ppm）における0.6 Vでの電流密度として表された性能を要約する。Pt

スパッター化アノード (0.1 mg/cm^2) の性能は、参照として含まれる。

【0194】

結果は、5 ppmCO/H₂アノード供給の存在下では、PtRuEB-PVDアノードの実行は、0.6 Vで81%の出力改善を生じ、50 ppmレベルでは、改善は約152%であった（すべてスパッター化Pt（対照）電極と比較）。H₂供給で用いた場合、この二金属アノードは、いくつかに関して、純Pt系と比較して、あまり望ましくない性能を示す。

【0195】

クリーン（H₂のみ）反応体供給における性能を考慮に入れてアノードの耐被毒性をさらに特性化するために、耐被毒性関連ラムダパラメーターを前記のデータから算定し、結果を表2に示す。

【0196】

データは、PtRuEB-PVDアノードが5 ppmCOで21%だけ、50 ppmCOで59%だけ、純水素中でのその性能に関して低減することを示す。この減少は、スパッター化二金属電極触媒に関して測定されたもの（5および50 ppmCOに関してそれぞれ49%および82%）よりかなり小さい。参照として、Ptスパッター化アノードは、5 ppmCOレベルで67%低下、50 ppmCOレベルで88%低下を蒙る。

【0197】

実施例14

ELATガス拡散媒体および薄片化PTFE電極素子を、蒸発層の混合を促進するための一手段としてIBADを用いて、逐次PtRuEB-PVDにより調製した。電極の所望最終充填は、 0.1 mg PtRu/cm^2 (50% a/a) で、したがって500 Å（総Pt等価有効厚約250 Åおよび総Ru等価有効厚約250 Å）の総電極有効厚を形成した。本発明のこの実施態様では、逐次（Pt-Ru-Pt-Ru等）蒸発層（合計10層。0.01 mg金属/cm²の等充填/層での50 Åの5層の各金属）を蒸着させて、Ar+ビームを用いて混合して、電極触媒層を形成した。振動結晶微量天秤で測定した場合、1 Å/秒の速度で各層を蒸着した。この戦略は、逐次蒸発を用いながら、薄い触媒層の蒸着および原子レベル混合を可能に

し、したがってより均質且つ均一な（且つ混合された）電極触媒層を生じた。

【0198】

電極素子特性化

XRD分析

図57は、連続的（50Å／層で）EB-PVD／IBAD調製試料のXRDスペクトルを示す。スペクトル検査は、250Å金属層のPVD（実施例12）により得られるものより複雑な構造を示す。この系に関するスペクトルは、蒸発のみにより得られるもの（薄い層）により得られるもの（実施例13）との類似を示す。非合金化Ruに関連する相はあまり顕著でなく、Ptfcc回析はシフトしたように見え（実施例13より大きく）、これは合金化と一致した。さらに、Pt（非合金化）相に対応する肩回析も見られる。電極触媒相のXRD分析（バルク特性化技法）はその場合、非合金化PtおよびRu相に伴う、合金化PtRu相の存在と一致した。

【0199】

XPS分析

0.1mgPtRu/cm（50% a/a Pt/Ru公称標的比）逐次PtRuEB-PVD（50Å／層）ELATガス拡散媒体触媒化電極の試料を、XPSを用いて分析した。2スポット／試料を分析した。図58は、50Å連続蒸発電極に関するサーベイ走査を示す。XPS走査は、電極触媒層の主要構成成分がPtおよびRuであり、そしてN、OおよびCも存在することを確認した。前記と同様に、蒸発電極触媒層上の表面Pt-Ru原子比は、Pt4fおよびRu3p3転移の面積の比を調べることにより測定し得るが、この場合（2つの試料採取スポットに関して平均化）Pt/Ruは、Pt4f（面積）/Ru3p3（面積）=34.7±0.4/3.6±0.1、即ち9.6±0.4の比である。「薄い」50Å相（測定Pt/Ru比は約11）のPVD単独により得られるものと比較した場合、この比の大きさは、薄い層の逐次蒸発がIBADとともに蒸着電極触媒相の混合改善を可能にすることを示唆する。

【0200】

高分解能スキャンを用いて、結合情報を提供した。スパッター清浄化Ptの

一片も分析して、Ptに関する参照スペクトルを提供した。この連続EB-PVD電極触媒構造に関するPt 4f_{7/2} 移動はBE=72.0±0.0 eV (285.0 eVのC(1s) 結合エネルギーを参照して2つの測定値の平均として得られた値) の結合を示した。スパッター化Pt箔(対照物質)に関する測定された等価BEは、71.0±0.0 eVであった(分光計フェルミレベルを参照)。結合エネルギーにおけるこの観察されたシフトは、PtRu合金化と一致した。

【0201】

Ru 3d_{5/2} 移動に関して、同一分析を実施し、これはBE=280.8±0.0 eVの結合エネルギーを明示した。この結果は、RuO₂の存在と一致した。

【0202】

図59は、Pt領域(Pt 4f 転移)に関するXPスペクトルおよびこの連続蒸着EB-PVD電極に関するその脱回旋スペクトルを示す。図60は、同一系に関するRu領域(Ru 3d 転移)に関するXPSスペクトルを示す。

【0203】

分極性能

MEA調製

0.1 mgのPtRu/cm² EB-PVD触媒化ELATガス拡散媒体電極を先ず、前実施例に記載した同一手法により前処理した。次に、前処理電極を、アノード半電極としてのCORE-SELECT(登録商標)プロトン伝導性膜(膜厚25 μm 950 eV)に熱圧した。標準参照電極(0.3 mg Pt/cm² 充填)をカソードとして用いた。

【0204】

MEA検定:

25 cm²の電極活性面積を有する実験的MEAを、前記実施例に記載した実験的MEAの燃料電池分極特性化中に用いたのと同じ条件で、同一プロトコールにより試験した。図61および62は、それぞれ純H₂および改質油供給に関するこの逐次PtRu EB-PVD触媒化アノードに関する分極性能を示す。表3は、水素およびH₂/CO混合物(CO濃度5および50 ppm)における0.6 Vでの電流密度として表された性能を要約する。Ptスパッター化アノード(0.1 mg/cm²)

の性能は、参照として含まれる。

【0205】

結果は、純水素アノード供給におけるこのPtRuEB-PVD/IBAD触媒化アノードが、スパッター化Pt（単一金属）電極と比較した場合、電流密度／出力の約29%の改善を生じ、PtRu触媒化電池と比較した場合は7%の改善を生じたことを示す。5 ppmCO/H₂アノード供給の存在下では、この電極は、0.6 Vで44%の出力改善を生じ、50 ppmレベルでは、改善は約84%であった（すべてスパッター化Pt（対照）電極と比較）。

【0206】

耐被毒性関連ラムダパラメーターも図3に示されている。

データは、PtRuEB-PVD/IBADアノードが5 ppmCOで63%、50 ppmCOで82%、純水素中での金属アノードの出力に関して低減することを示す。これらのラムダ値は、それぞれ5 および50 ppmに曝露された場合に、純スパッター化Ptアノード二を用いて観察されたものより4%および6%小さい（即ち、67%および88%）。

【0207】

表

【0208】

【表2】

表 1

MEA 7ノット	温度 (°C)	OCV (V)	H ₂ 供給に おける 0.6Vでの 電流 (COなし) (mA/cm ²)	H ₂ /5ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ パラメータ (5ppm)	H ₂ /50ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ パラメータ (50ppm)
Pt (ref.)7	80	0.945	822	272	0.67	101	0.88
	60	0.920	525	---	---	---	---
PtRu	80	0.940	990	500	0.49	183	0.82
	60	0.900	622	---	---	---	---

【0209】

【表3】

表 2

MEA 7ノット	温度 (°C)	OCV (V)	H ₂ 供給に おける 0.6Vでの 電流 (COなし) (mA/cm ²)	H ₂ /5ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ パラメータ (5ppm)	H ₂ /50ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ パラメータ (50ppm)
Pt (ref.)	80	0.945	822	272	0.67	101	0.88
	60	0.920	525	---	---	---	---
PtRu	80	0.922	625	492	0.21	255	0.59
	60	0.890	426	---	---	---	---

【0210】

【表4】

表 3

MEA 7ノード	温度 (°C)	OCV (V)	H ₂ 供給に おける 0.6Vでの 電流 (COなし) (mA/cm ²)	H ₂ /5ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ パラメータ (5ppm)	H ₂ /50ppm CO供給に おける 0.6Vでの 電流 (mA/cm ²)	ラムダ パラメータ (50ppm)
Pt (ref.)	80	0.945	822	272	0.67	101	0.88
	60	0.920	525	—	—	—	—
PtRu	80	0.940	1060	391	0.63	186	0.82
	60	0.903	680	—	—	—	—

【0211】

本発明の好ましい実施態様についての前記の記述は、説明のために提示した。それは網羅的ではなくあるいは開示された正確な形態に本発明を限定するものでもない。それゆえ、前記の教示にかんがみて、あらゆる修正および変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

2つの電子伝導性電極間に挟まれ、2つの界面領域を生成するイオン伝導性膜を包含する本発明のMEAの断面図である。

【図2】

電子伝導性電極と接触して膜電極界面領域を生成するイオン伝導性膜を含む本発明の半電池の断面図である。触媒的に活性な金属の帯域も存在する。

【図3】

本発明の一実施態様のための触媒的に活性な金属のz勾配の表示である。電極の断面図は、電極上に直接蒸着された触媒的に活性な金属を示す。

【図4】

本発明によるz勾配段階関数の一般的概念をさらに表示する。

【図5】

z 勾配カソードを有さない対照MEAと比較した z 勾配カソードを有するMEA（実施例1）の電流－電圧（I－V）分析を示す。

【図6】

対照MEAに対して比較した z 勾配カソードを有するMEA（実施例1）の別のI－V分析を示す。

【図7】

対照MEAに対して比較した z 勾配カソードを有するMEA（実施例1）の正規化I－V分析を示す。

【図8】

各々、対照MEAに対して比較した z 勾配カソードを有するMEAおよび z 勾配アノードを有するMEA（実施例1）の両方のI－V分析を示す。

【図9】

対照MEAに対して比較した2つの異なる充填での z 勾配カソードを有するMEA（実施例2）の分析を示す。

【図10】

対照MEAに対して比較した z 勾配カソードを有するMEA（実施例2）のI－V分析を示す。補償ポテンシャル分析も提供される。

【図11】

対照MEAに対して比較した z 勾配カソードを有するMEA（実施例2）の正規化I－V分析である。

【図12】

対照MEAに対して比較した z 勾配カソードを有するMEA（実施例3）のI－V分析である。

【図13】

対照MEAに対して比較した z 勾配カソードを有するMEA（実施例3）のI－V分析である。

【図14】

対照MEAに対して比較した z 勾配カソードを有するMEA（実施例5）のI－

V分析である。

【図15】

触媒を有するがしかし蒸着化 z 勾配帯域を有さない参照電極物質の電界放出走査電子顕微鏡(FE-SEM)分析である。

【図16】

触媒および z 勾配帯域の500オングストローム(0.001 ng Pt/cm^2)充填の両方を有する電極のFE-SEM分析である。

【図17】

触媒および z 勾配帯域の50オングストローム(0.01 ng Pt/cm^2)充填の両方を有する電極のFE-SEM分析である。

【図18】

z 勾配帯域の500オングストローム(0.1 ng Pt/cm^2)充填のFE-SEM分析である。

【図19】

試料を調製するために逐次EB-PVDを用いた本発明の試料(実施例6)のXRD分析である。

【図20】

試料を調製するために逐次EB-PVDを用いた本発明の試料(実施例6)のワイドスキャンXPS分析である。

【図21】

試料を調製するために逐次EB-PVDを用いた本発明の試料(実施例6)の高分解能XPS分析(白金領域)である。

【図22】

試料を調製するために逐次EB-PVDを用いた本発明の試料(実施例6)の高分解能XPS分析(ルテニウム領域)である。

【図23】

試料を調製するためにIBADの使用を伴う逐次EB-PVDを用いた本発明の試料(実施例7)のXRD分析である。

【図24】

本発明の多標的スパッタリングのための実験装置（実施例8）を説明する。

【図25】

試料を調製するためにスパッタリングを用いた本発明の試料（実施例8）のEDAX分析である。

【図26】

試料を調製するためにスパッタリングを用いた本発明の試料（実施例8）のXRD分析である。

【図27】

試料を調製するためにスパッタリングを用いた本発明の試料（実施例8）のワイドスキャンXPS分析である。

【図28】

試料を調製するためにスパッタリングを用いた本発明の試料（実施例8）のワイドスキャンXPS分析である。

【図29】

試料を調製するためにスパッタリングを用いた本発明の試料（実施例8）のXPS分析（白金領域）である。

【図30】

試料を調製するためにスパッタリングを用いた本発明の試料（実施例8）のXPS分析（白金領域）である。

【図31】

試料を調製するためにスパッタリングを用いた本発明の試料（実施例8）のXPS分析（ルテニウム領域）である。

【図32】

試料を調製するためにスパッタリングを用いた本発明の試料（実施例8）のXPS分析（ルテニウム領域）である。

【図33】

対照のための白金の蒸着帯域を包含する実施例8に記載した膜電極アセンブリに関する分極性能を示す。

【図34】

対照のための白金の蒸着帯域を包含する実施例8に記載した膜電極アセンブリーに関する分極性能を示す。

【図35】

本発明の二金属蒸着層を有する膜電極アセンブリー（実施例8）に関する分極性能を示す。

【図36】

本発明の二金属蒸着層を有する膜電極アセンブリー（実施例8）に関する分極性能を示す。

【図37】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例9）に関するEDAX分析である。

【図38】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例9）に関するEDAX分析である。

【図39】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例9）に関するEDAX分析である。

【図40】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例9）に関するXRD分析である。

【図41】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例9）に関するXRD分析である。

【図42】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例9）に関するXRD分析である。

【図43】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例10）に関するEDAX分析である。

【図44】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例10）に関するXRD分析である。

【図45】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例11）に関するEDAX分析である。

【図46】

スパッタリングにより調製された本発明の試料（実施例11）に関するXRD分析である。

【図47】

逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料（実施例12）に関するXRD分析である。

【図48】

逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料（実施例12）に関するワイドスキャンXPS分析である。

【図49】

逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料（実施例12）に関するXPS分析（白金領域）である。

【図50】

逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料（実施例12）に関するXPS分析（ルテニウム領域）である。

【図51】

逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料（実施例13）に関するXRD分析である。

【図52】

逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料（実施例13）に関するワイドスキャンXPS分析である。

【図53】

逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料（実施例13）のXPS分析

(白金領域)である。

【図54】

逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料(実施例13)のXPS分析(ルテニウム領域)である。

【図55】

本発明の二金属蒸着層を有する膜電極アセンブリー(実施例13)に関する分極性能を示す。

【図56】

本発明の二金属蒸着層を有する膜電極アセンブリー(実施例13)に関する分極性能を示す。

【図57】

IBADの使用を伴う逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料(実施例14)に関するXRD分析である。

【図58】

IBADの使用を伴う逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料(実施例14)に関するワイドスキャンXPS分析である。

【図59】

IBADの使用を伴う逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料(実施例14)のXPS分析(白金領域)である。

【図60】

IBADの使用を伴う逐次EB-PVDにより調製された本発明の試料(実施例14)のXPS分析(ルテニウム領域)である。

【図61】

本発明の二金属蒸着層を有する膜電極アセンブリー(実施例14)に関する分極性能を示す。

【図62】

本発明の二金属蒸着層を有する膜電極アセンブリー(実施例14)に関する分極性能を示す。

【図1】

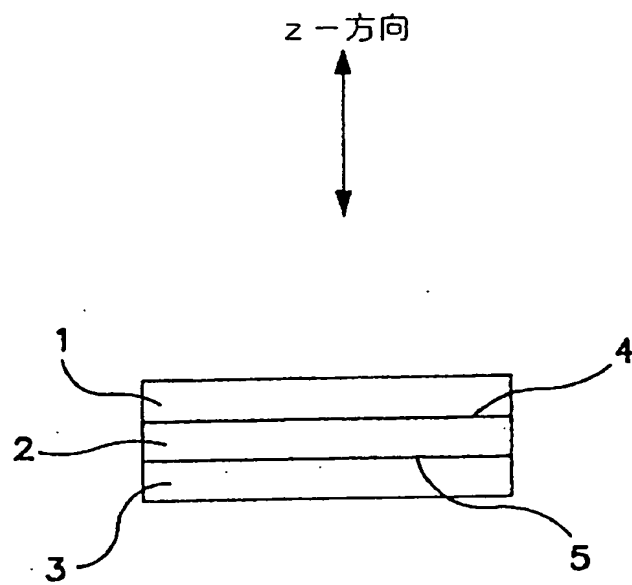


FIG. 1

【図2】

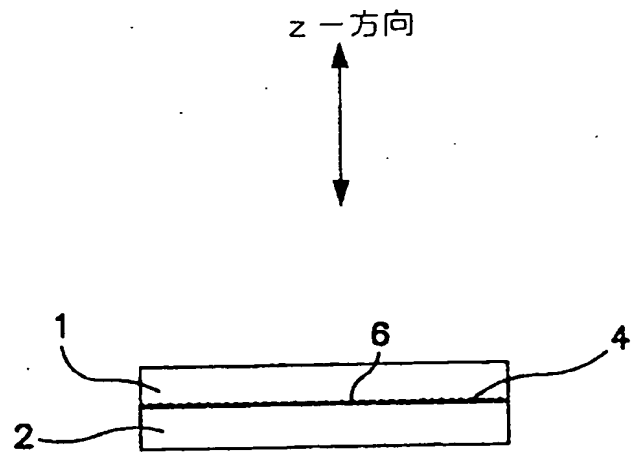


FIG. 2

【図3】

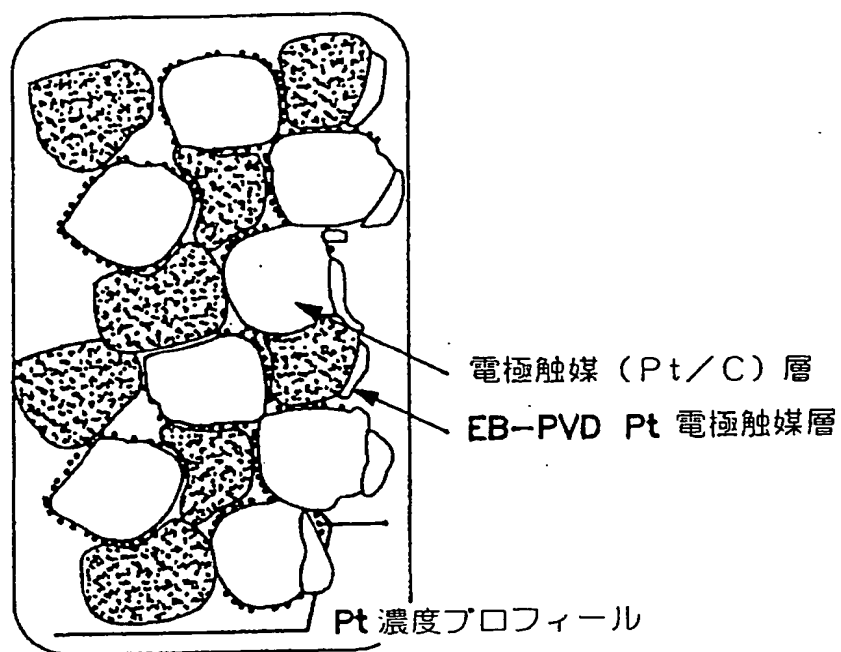


FIG. 3

【図4】

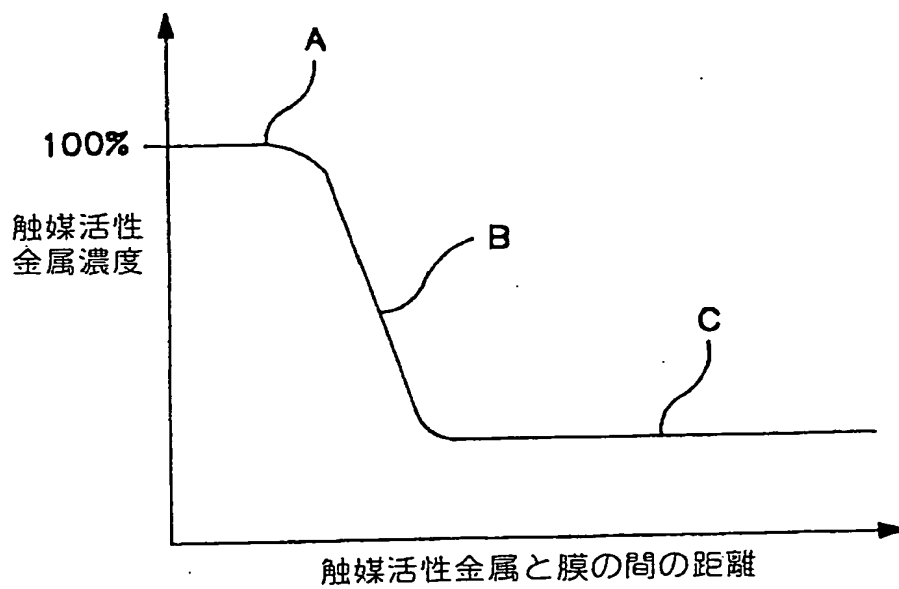


FIG. 4

【図5】

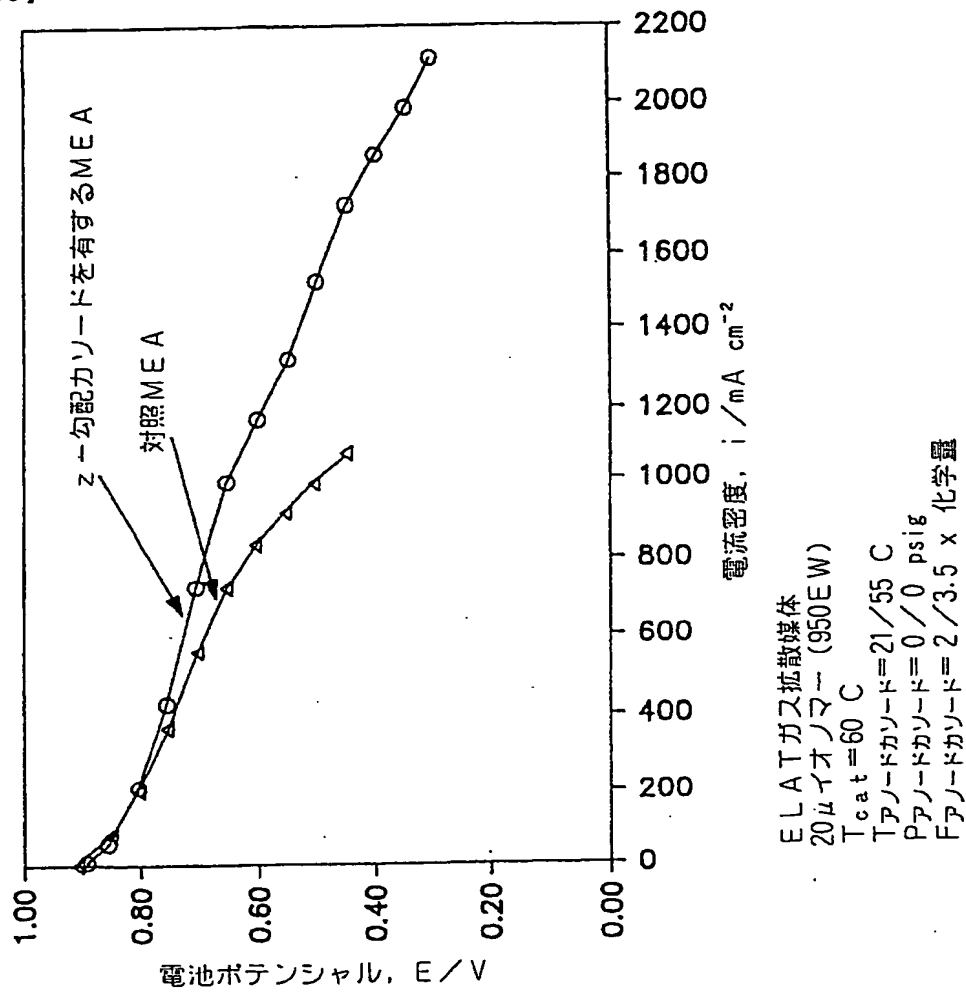
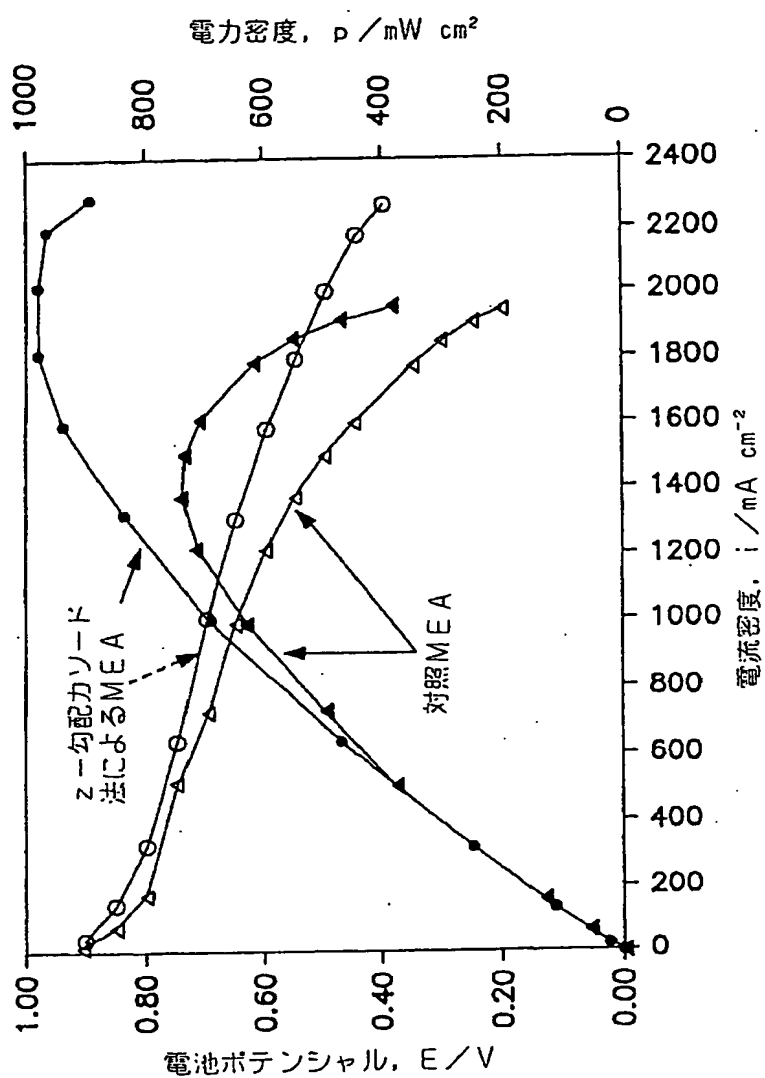


FIG. 5

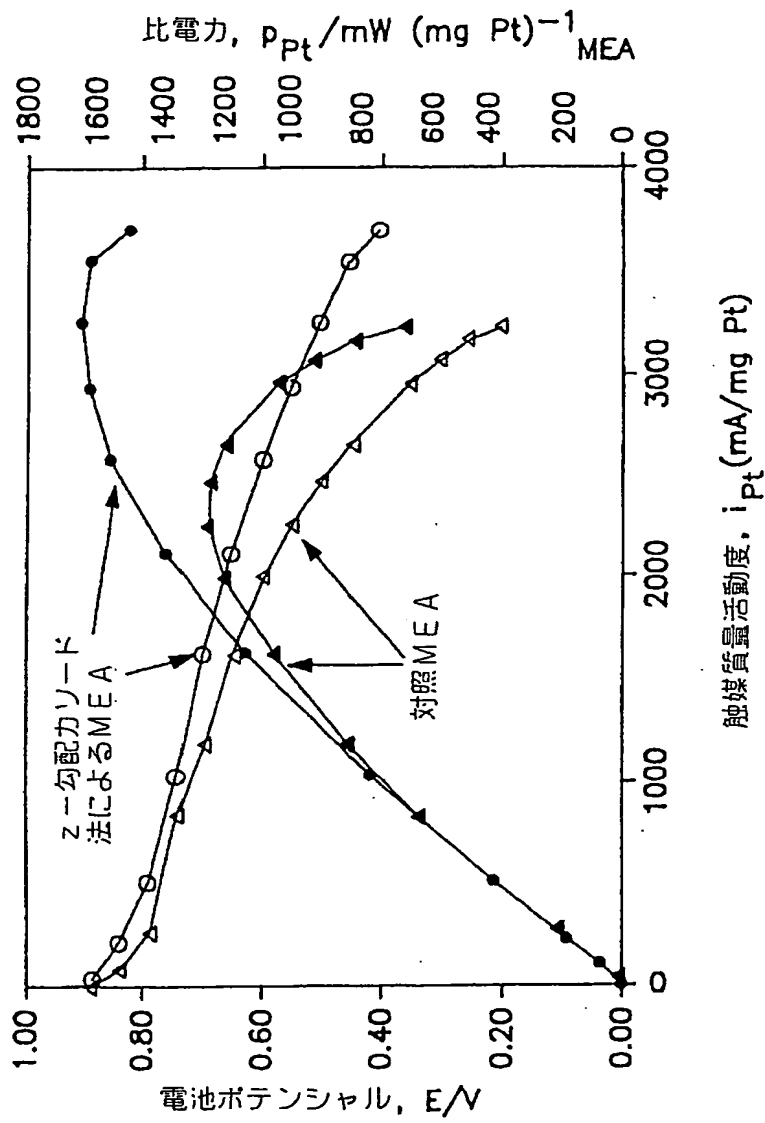
【図6.】



ELATガス拡散媒体
 20 μm イオノマー (950 EW)
 $T_{\text{cat}} = 75^\circ\text{C}$
 $T_{\text{アノードカソード}} = 32/70^\circ\text{C}$
 $F_{\text{アノードカソード}} = 2/3.5 \times \text{化学量}$
 $P_{\text{アノードカソード}} = 15/15 \text{ psig}$

FIG. 6

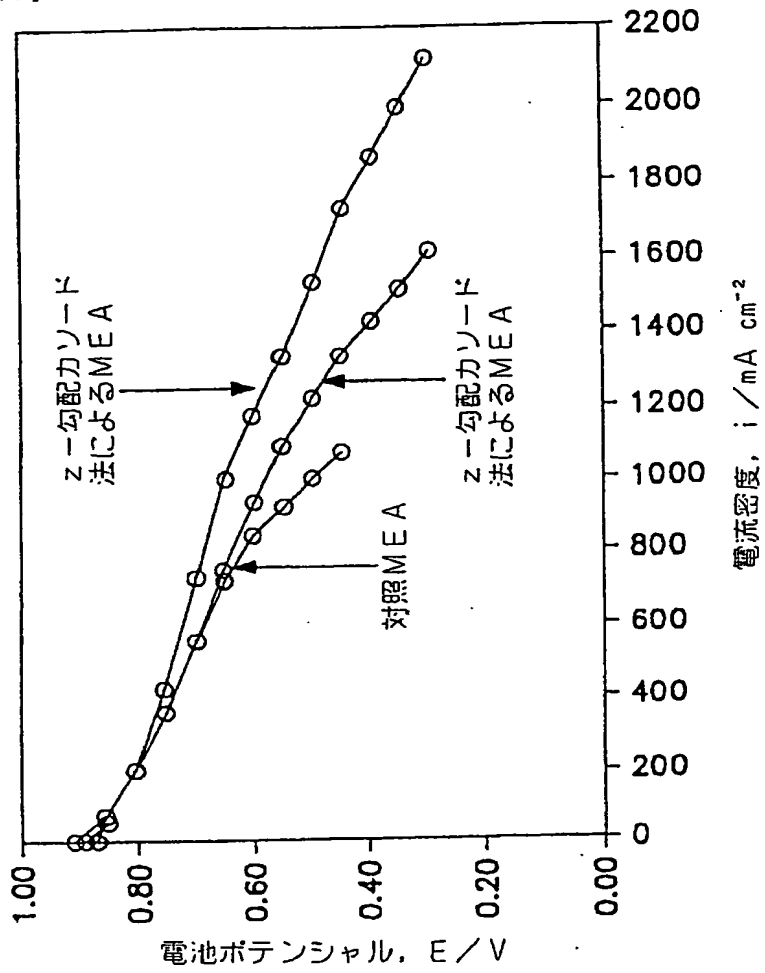
【図7】



実験用Gore MEA
 ELATガス拡散媒体
 20μイオノマー (950EW)
 $T_{cat}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $T_{アノードカソード}=32/70\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $F_{アノードカソード}=2/3.5 \times \text{化学量}$
 $P_{アノードカソード}=15/15\text{ psig}$

FIG. 7

【図8】



ELA T ガス拡散媒体
 20 μm イオノマー (950EW)
 $T_{\text{cat}} = 60^\circ\text{C}$
 $T_{\text{anode}} = 21/55^\circ\text{C}$
 P アノードカソード
 F アノードカソード

FIG. 8

【図9】

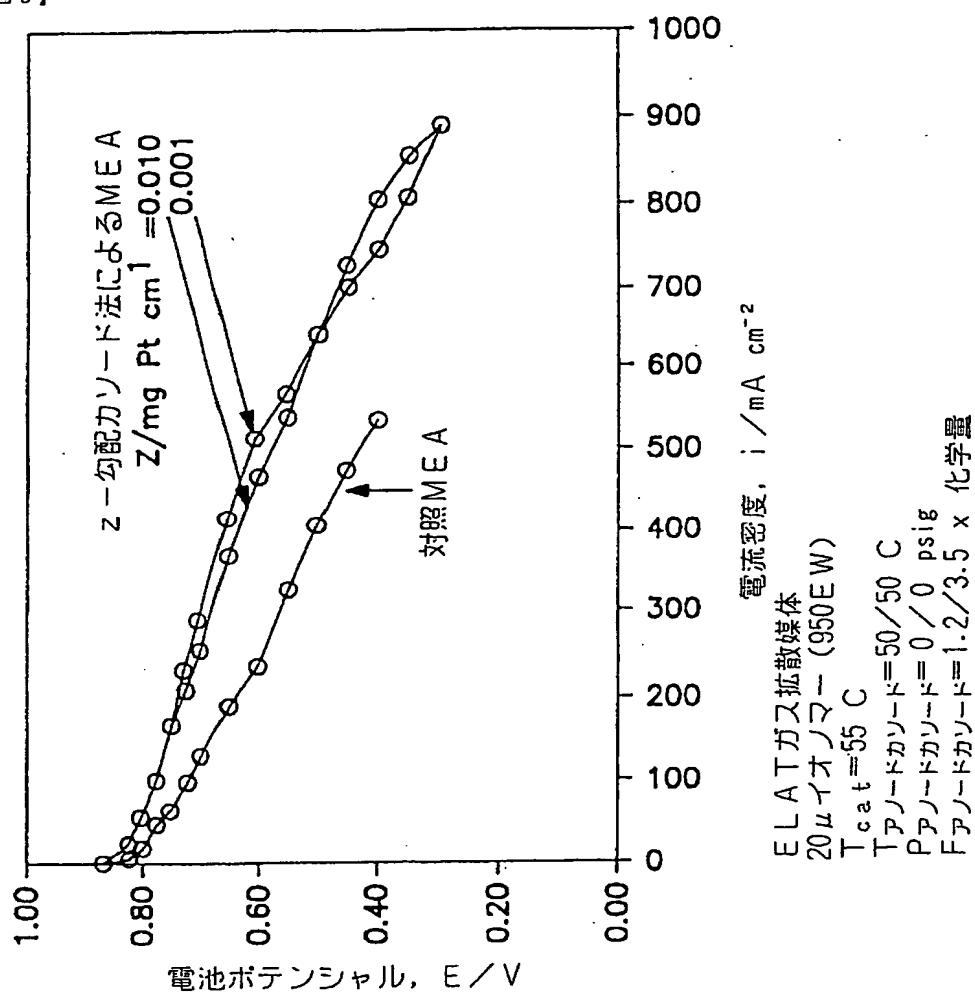


FIG. 9

【図1.0】

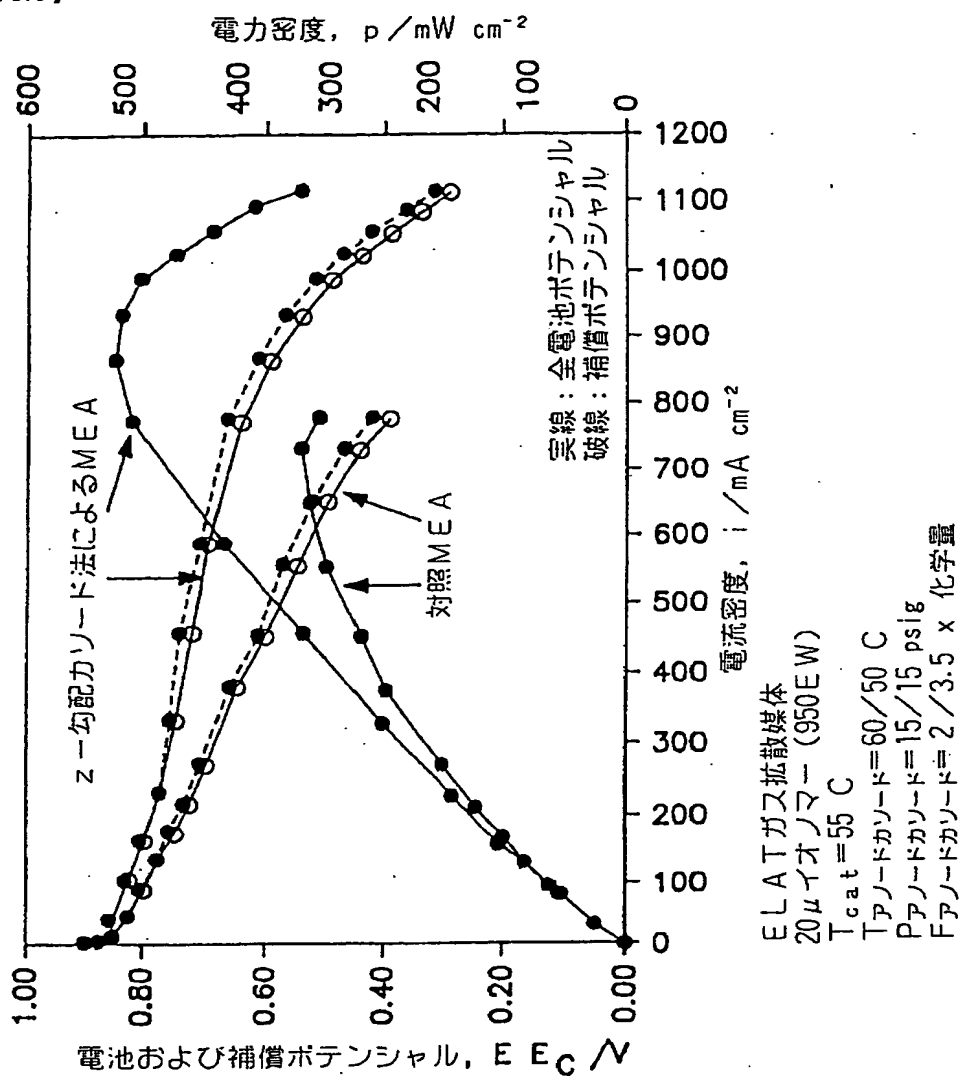
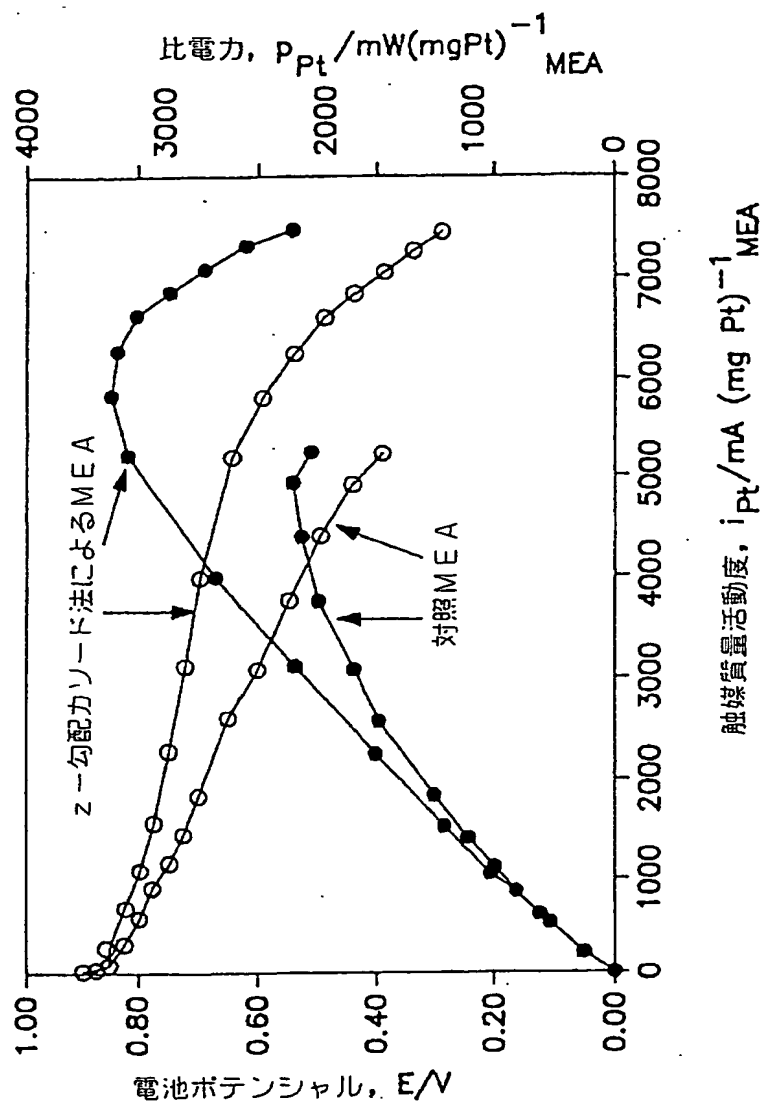


FIG. 10

【図11】



ELATガス拡散媒体
 20 μ イオノマー (950EW)
 $T_{cat}=55\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $T_{アノードカソード}=50/60\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $P_{アノードカソード}=15/15\text{ }^{\circ}\text{psig}$
 $F_{アノードカソード}=2/3.5\times\text{化学量}$

FIG. 11

【図1.2】

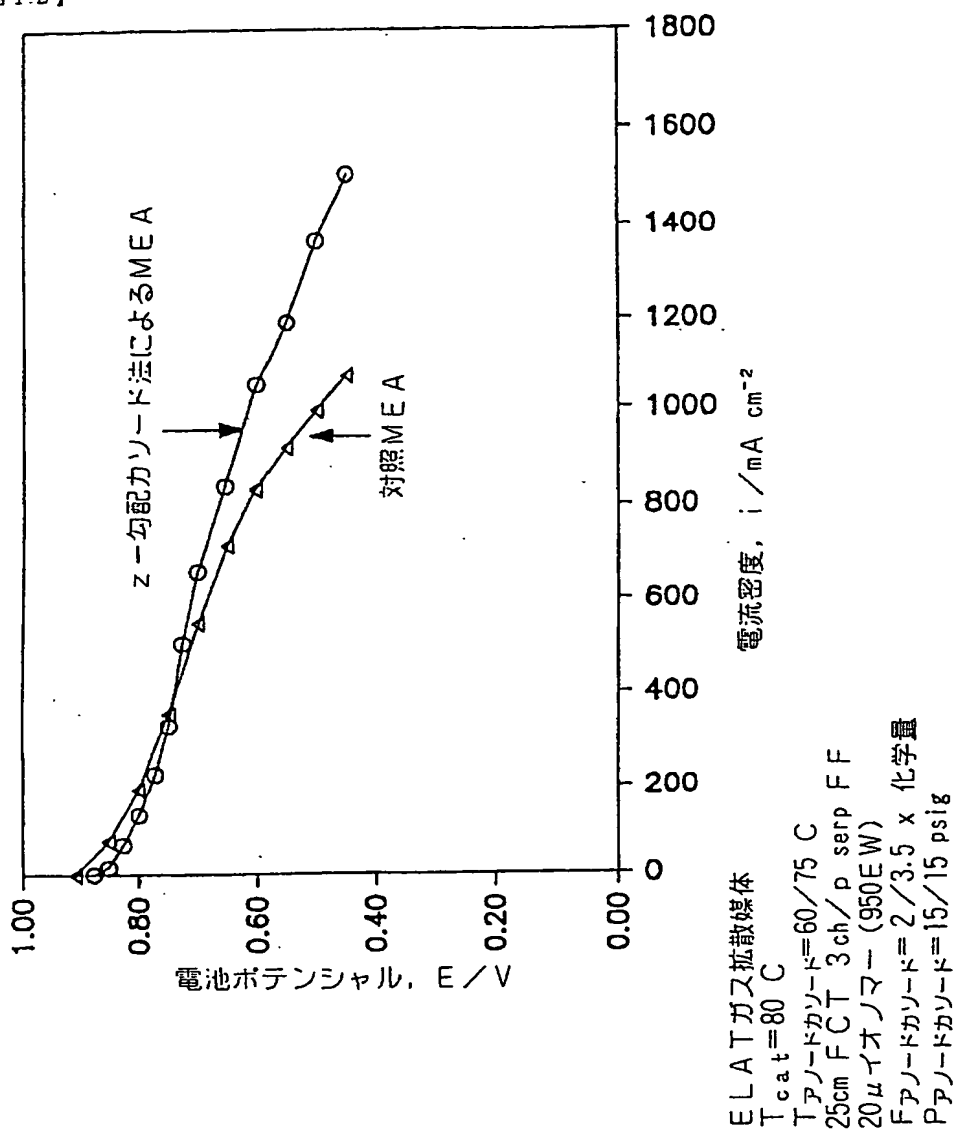
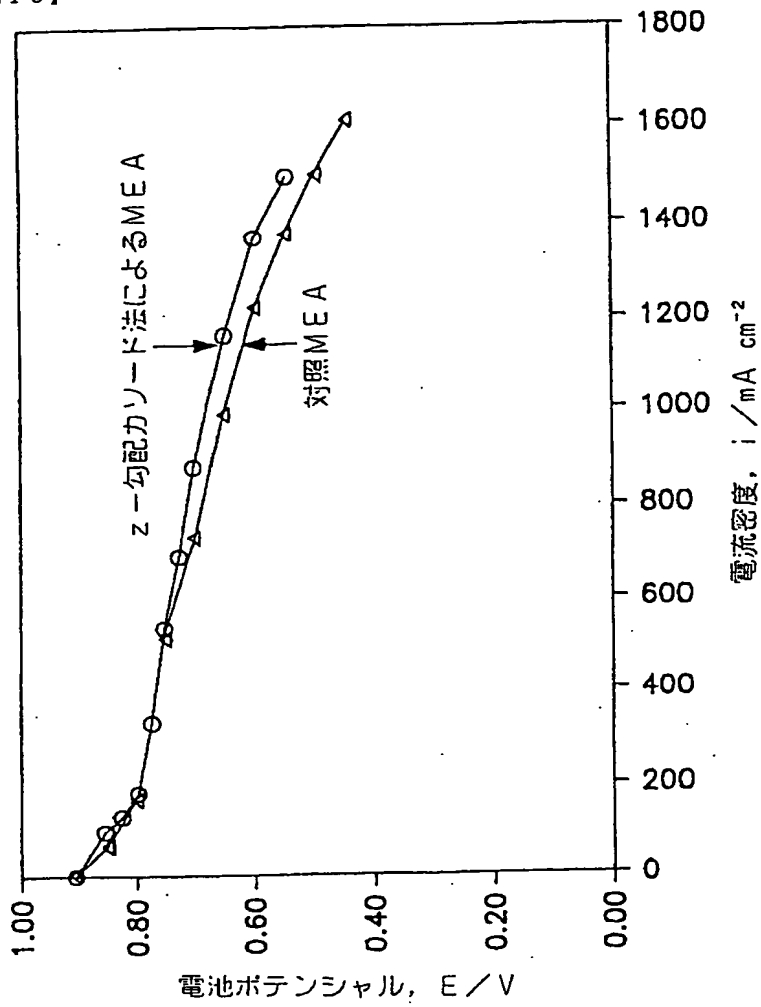


FIG. 12

【図13】



ELATガス拡散媒体
 $T_{\text{cat}} = 80^\circ \text{C}$
 $T_{\text{por}} = 60/75^\circ \text{C}$
 $20 \mu\text{m}$ イオン交換膜 (950EW)
 $F_{\text{por}} = 2/3.5 \times$ 化学量
 $P_{\text{por}} = 15/15 \text{ psig}$

FIG. 13

【図14】

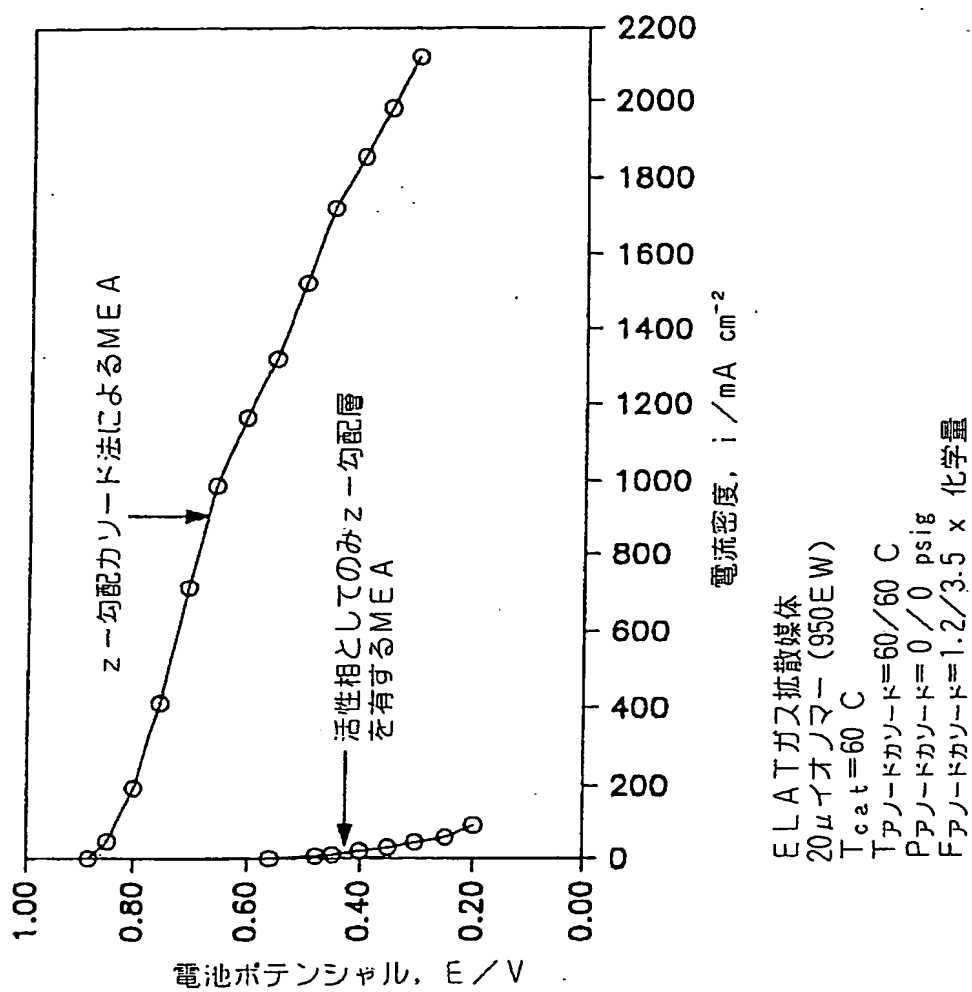


FIG. 14

【図15】

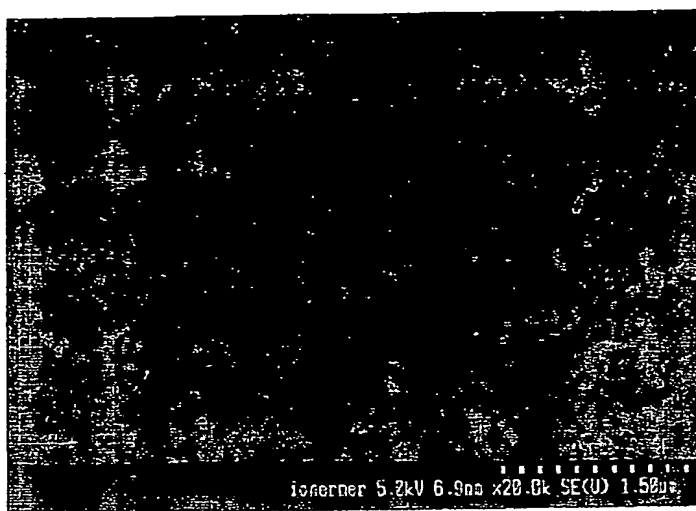


FIG. 15

【図16】

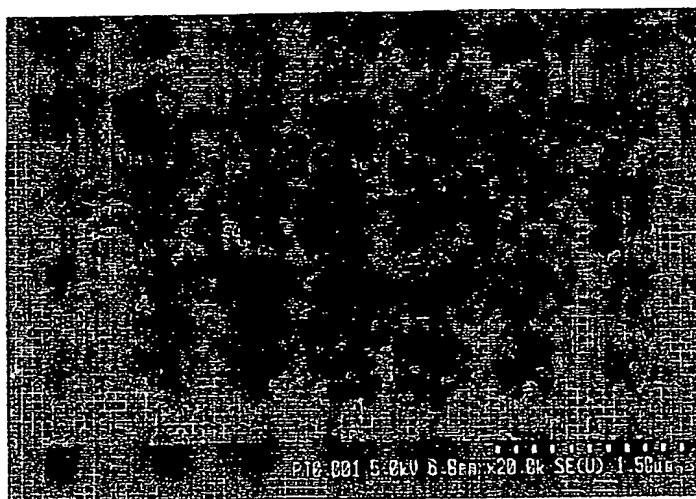


FIG. 16

【図17】

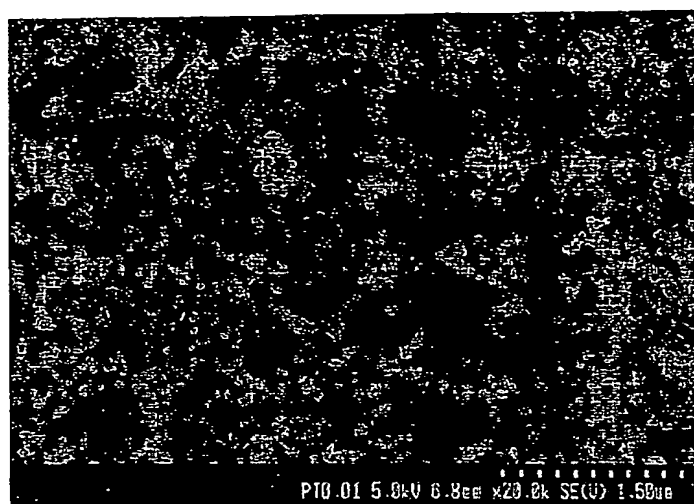


FIG. 17

【図18】

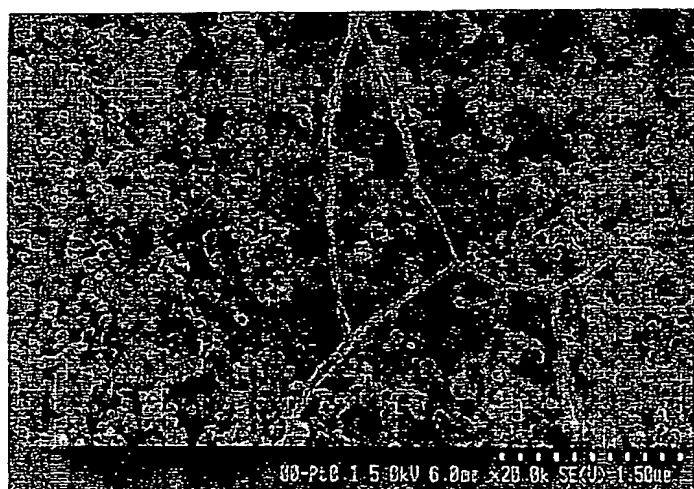
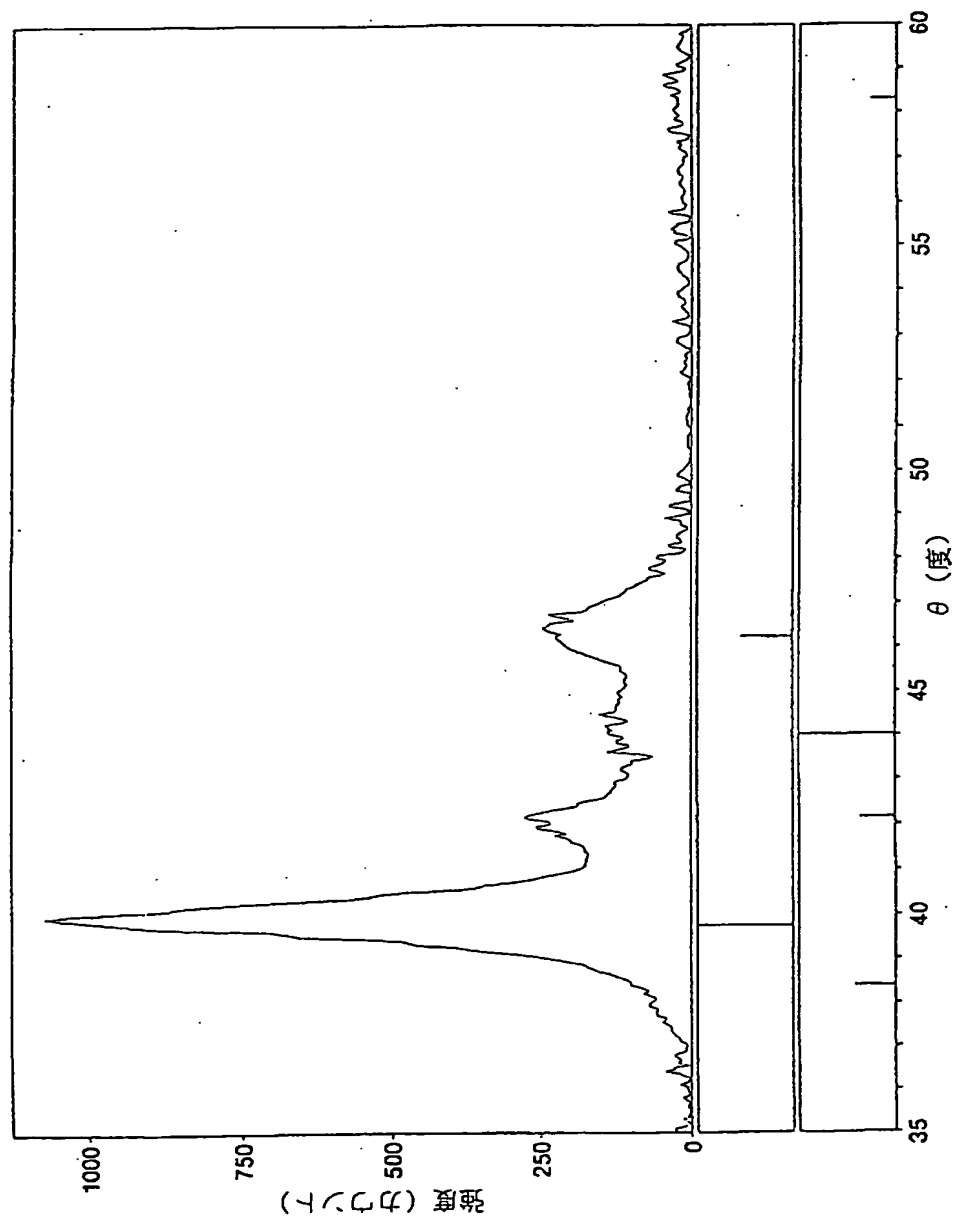


FIG. 18

【図1-9】



【図20】

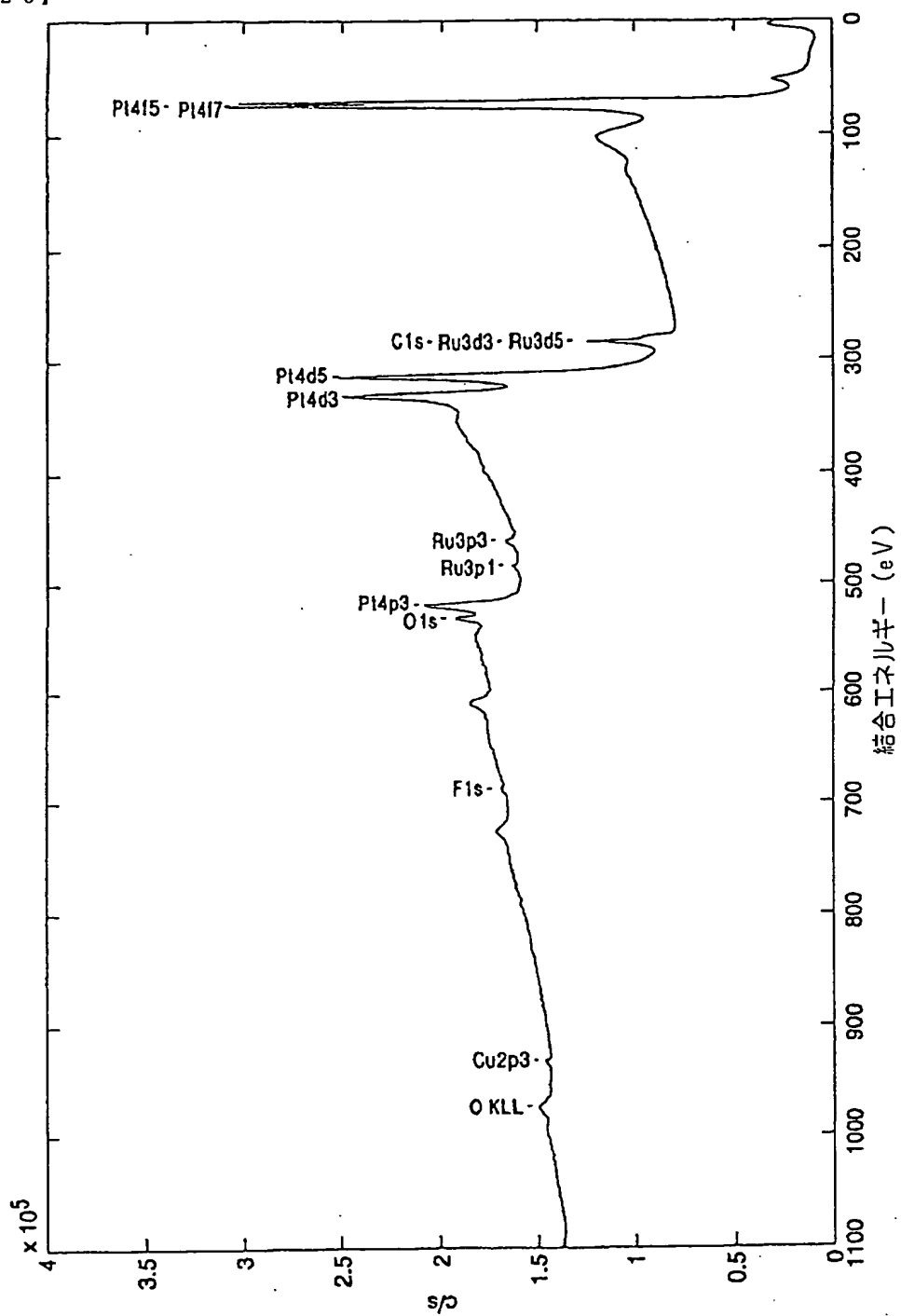


FIG. 20

【図21】

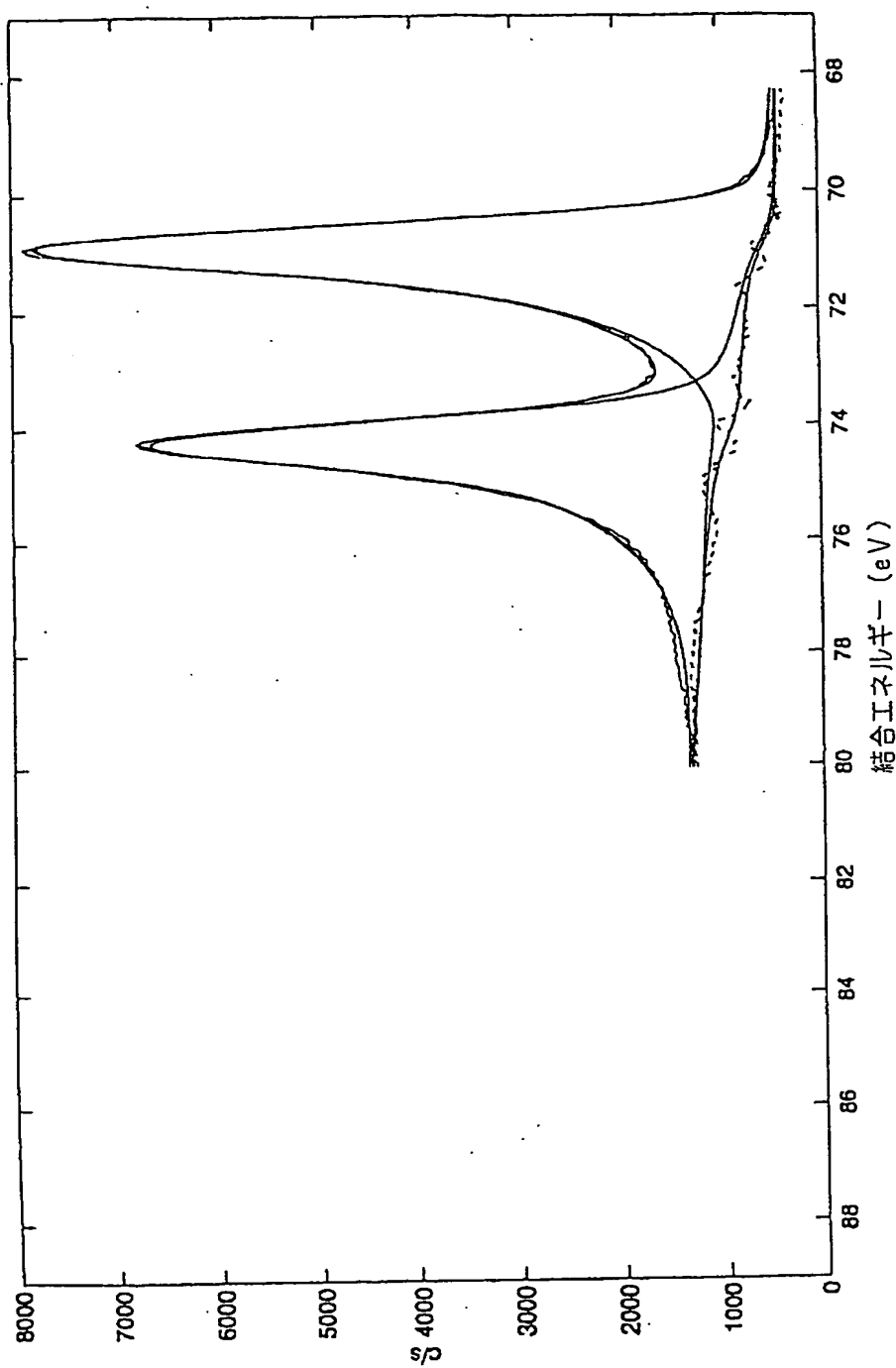


FIG. 21

【図2.2】

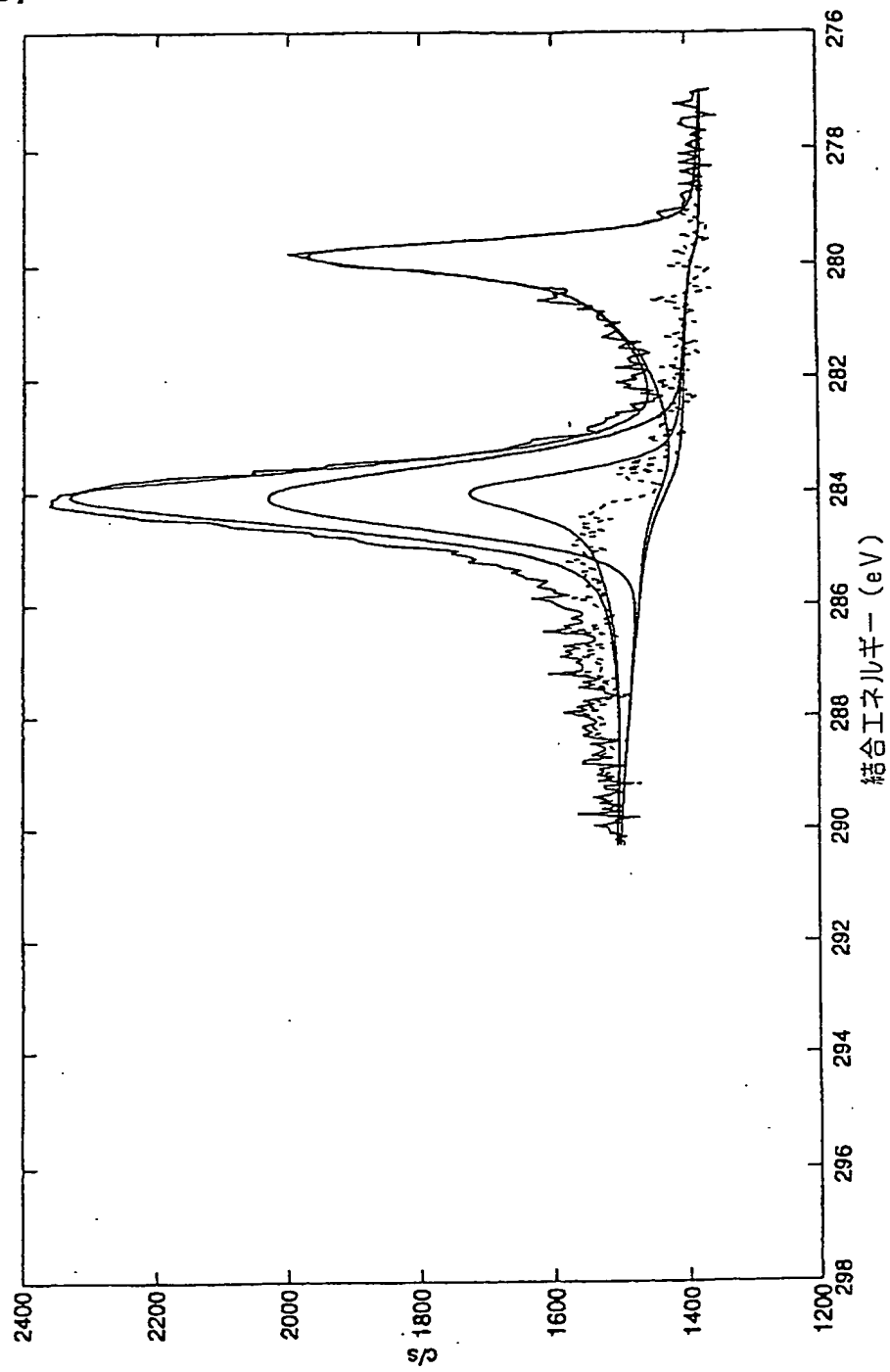


FIG. 22

【図23】

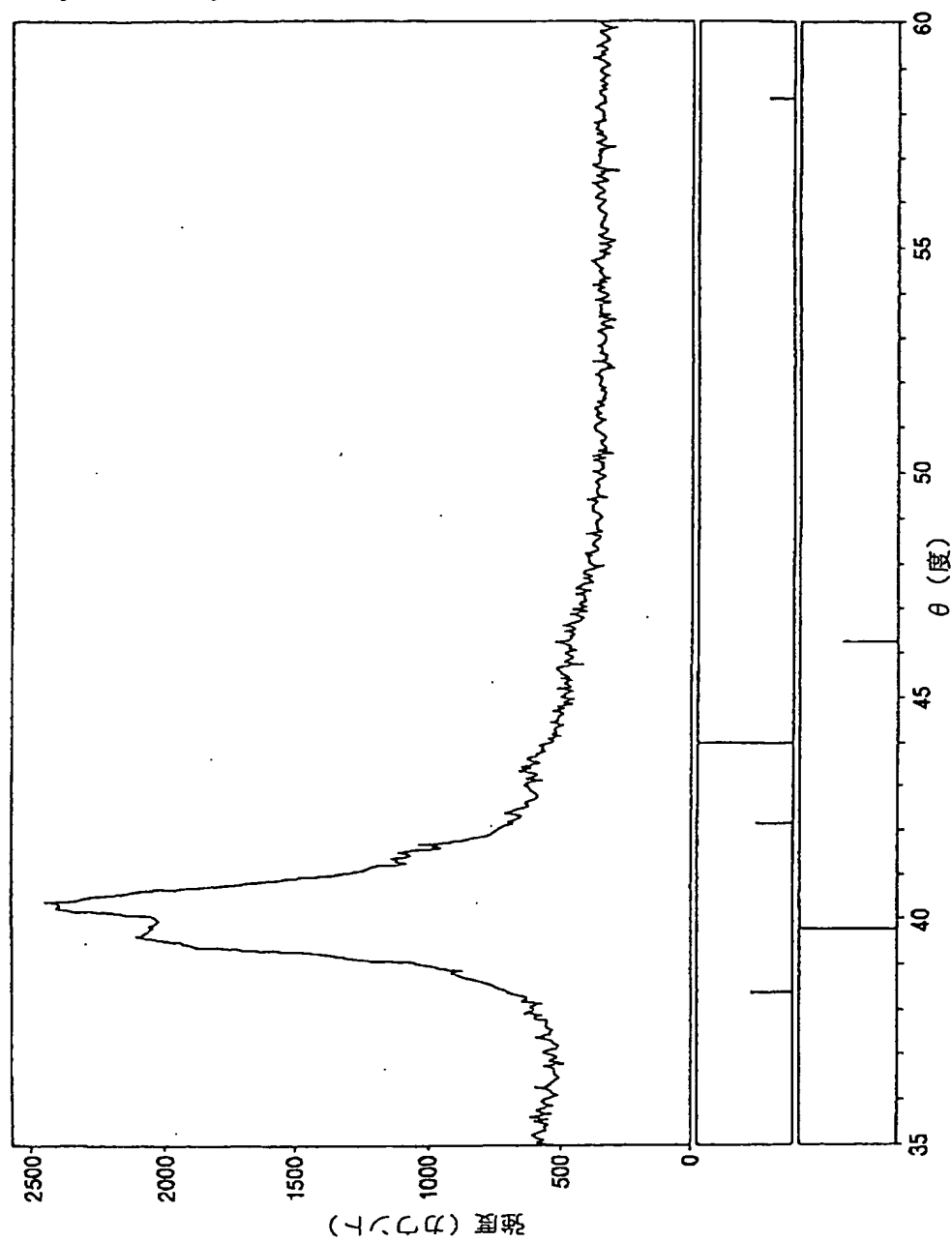


FIG. 23

【図24】

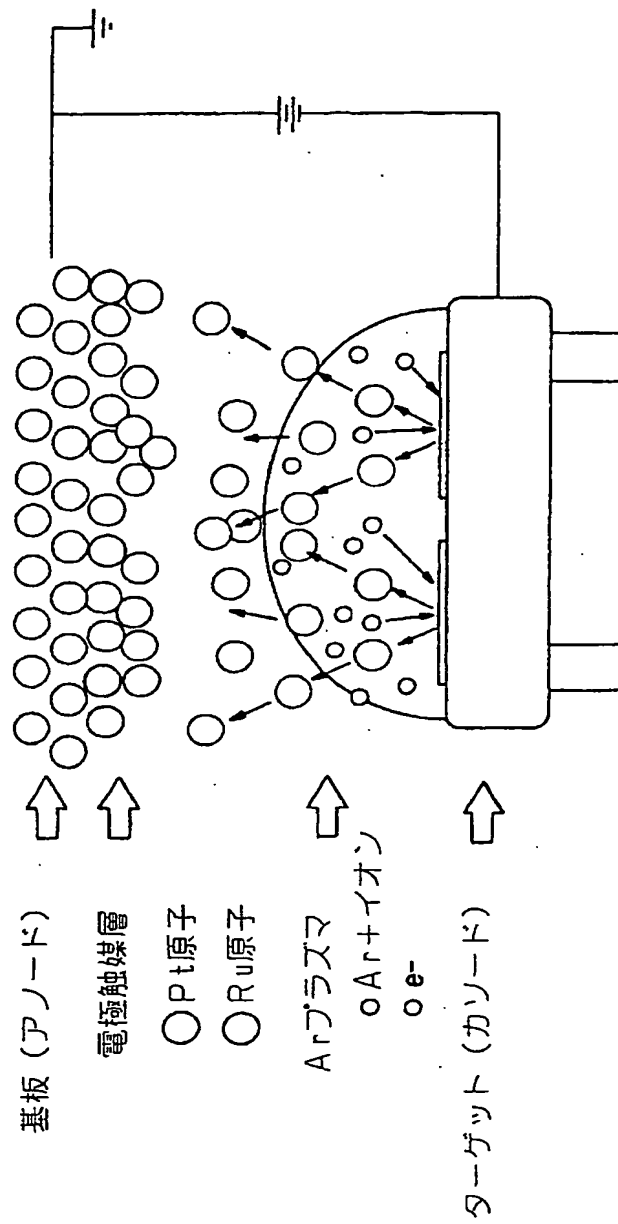


FIG. 24

【図25】

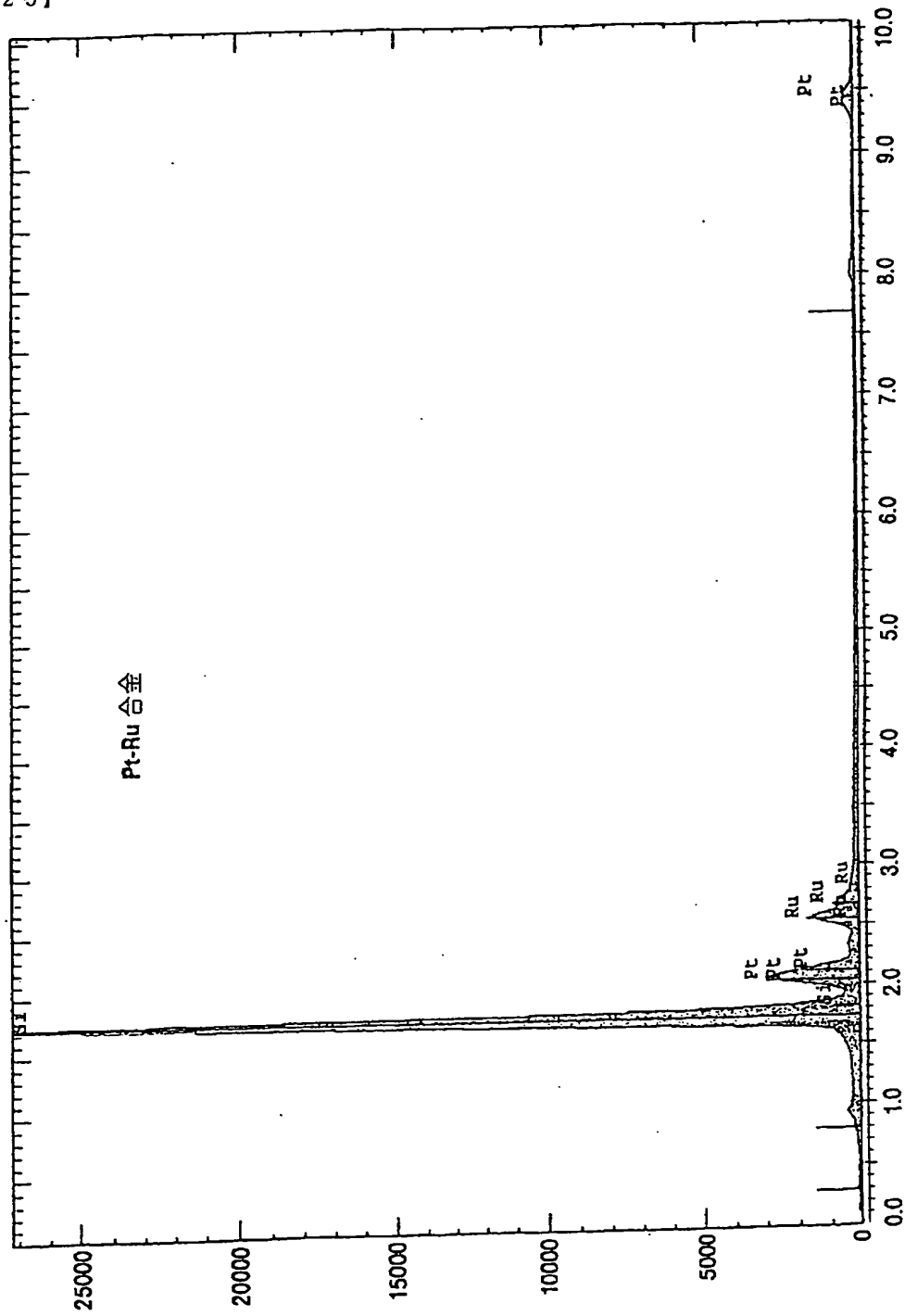


FIG. 25

【図2.6】

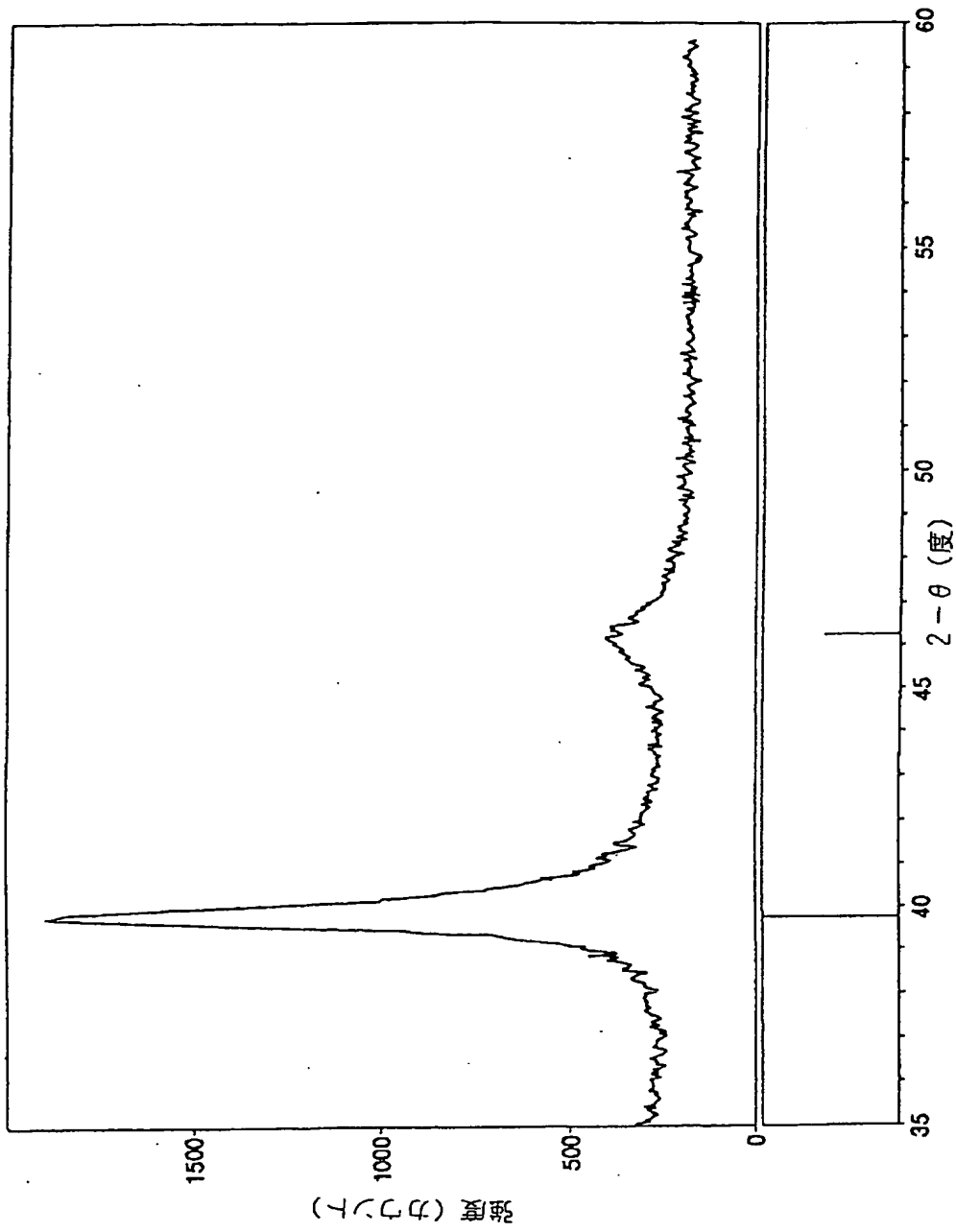


FIG. 26

【図27】

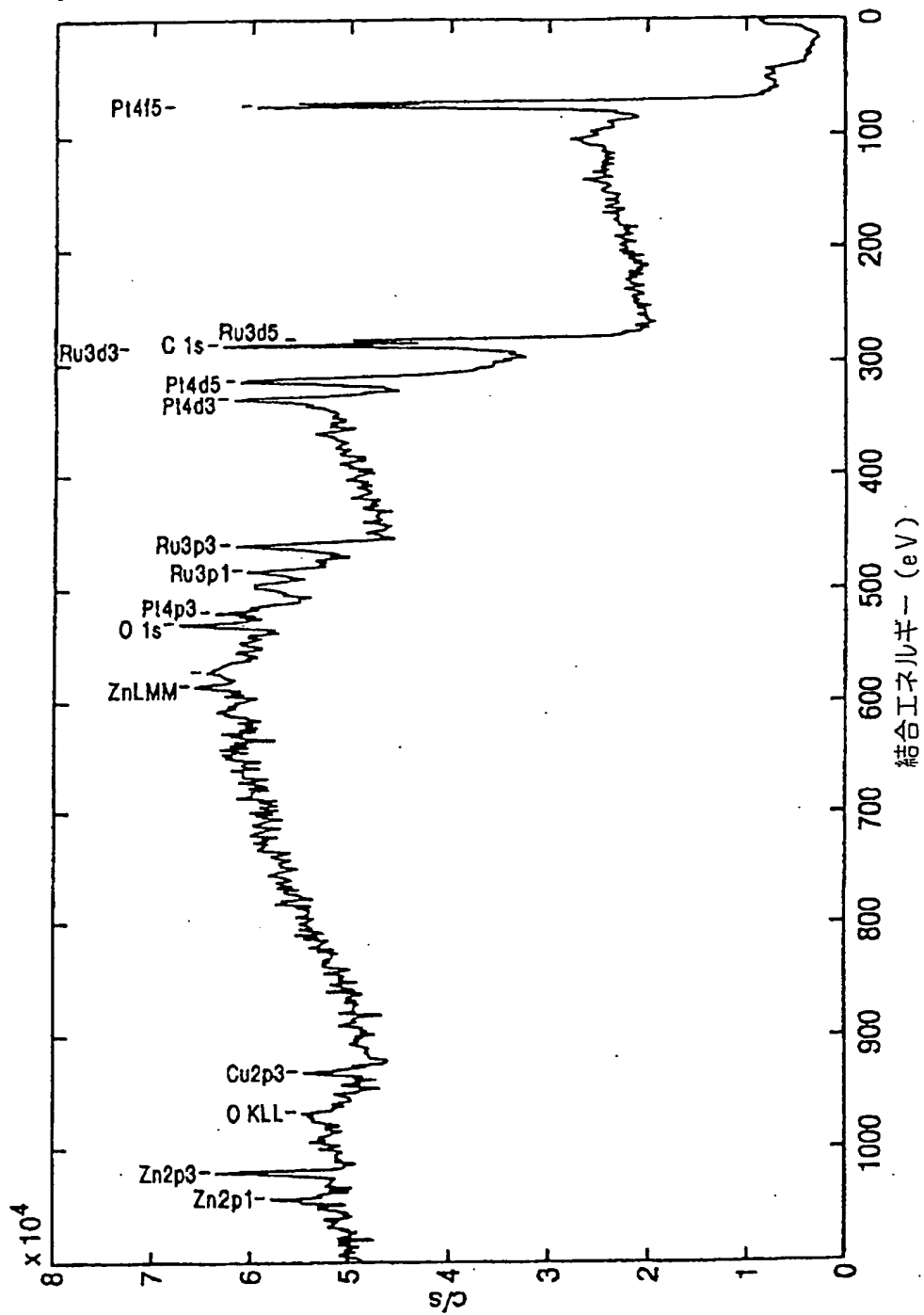
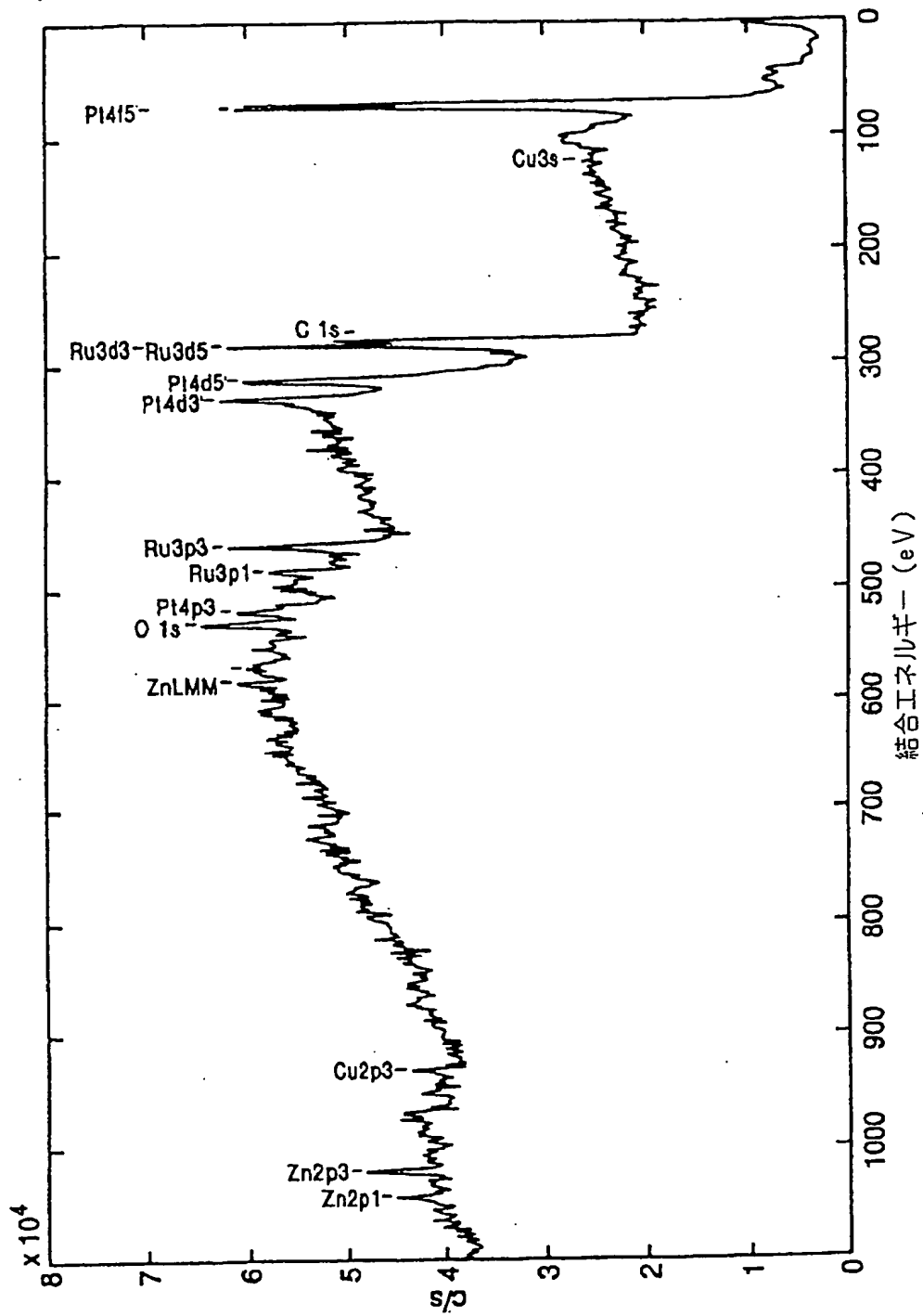


FIG. 27

【図28】



結合エネルギー (eV)

FIG. 28

【図2.9】

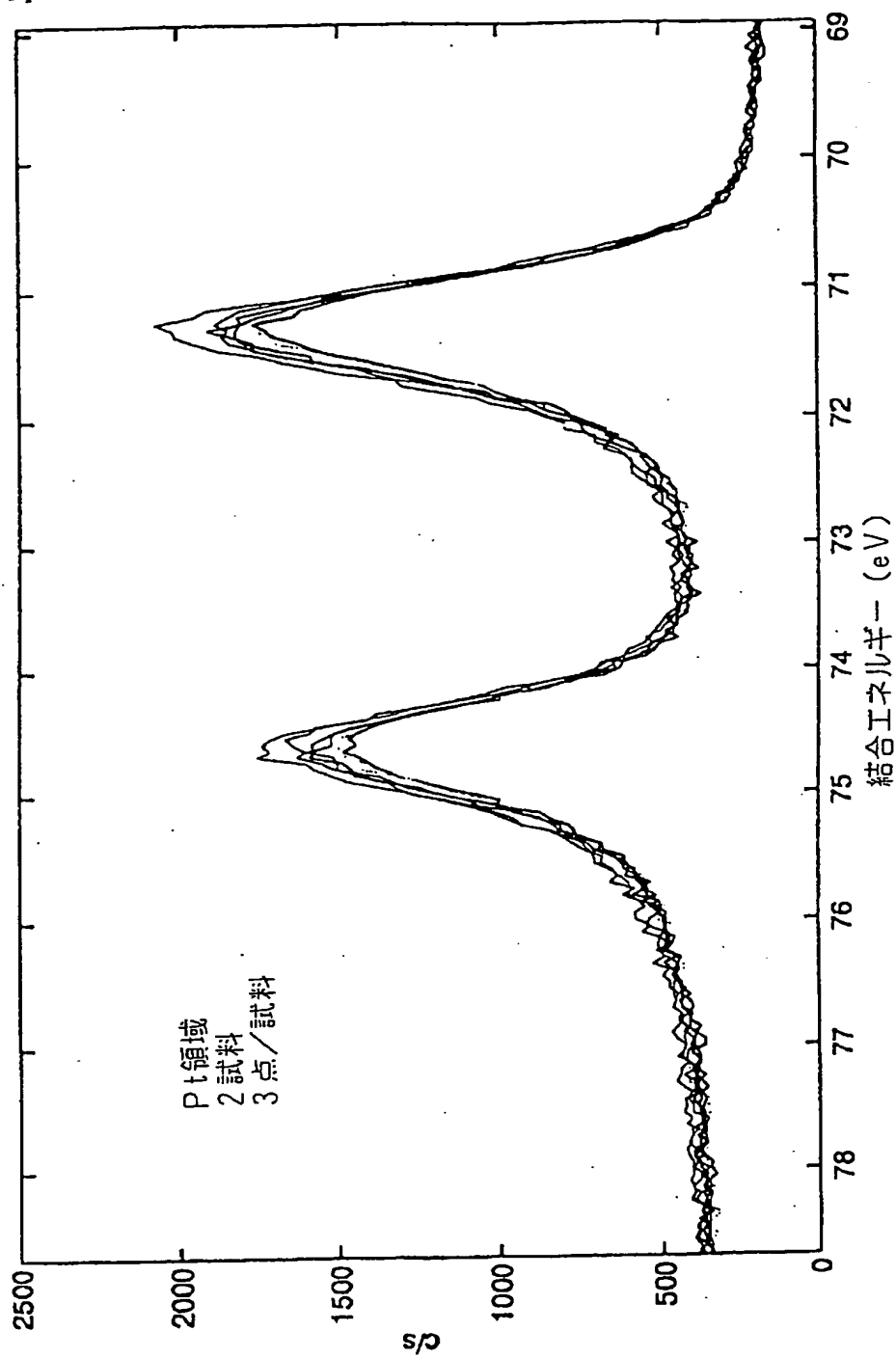


FIG. 29

【図3.0】

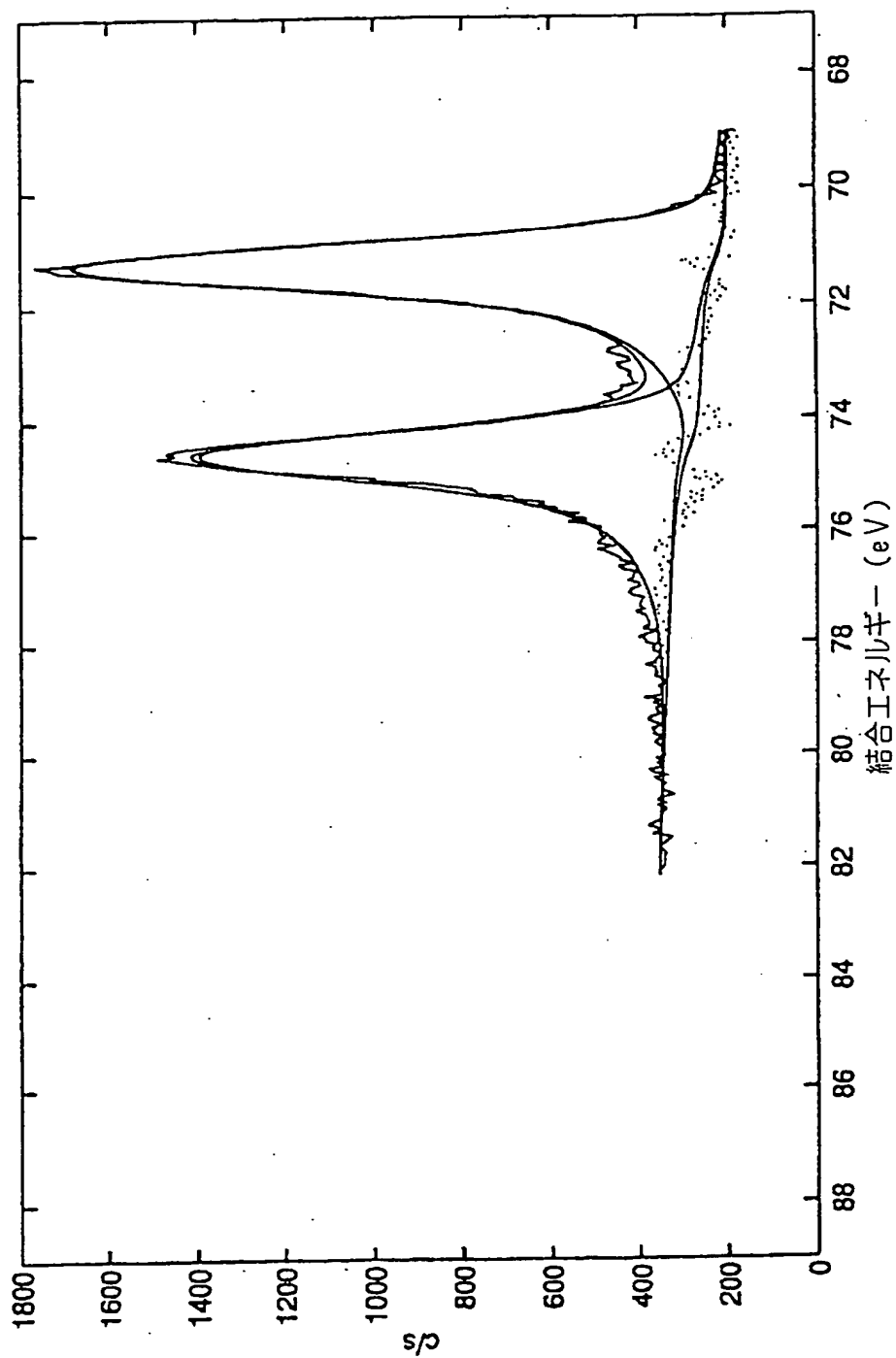


FIG. 30

【図3.1】

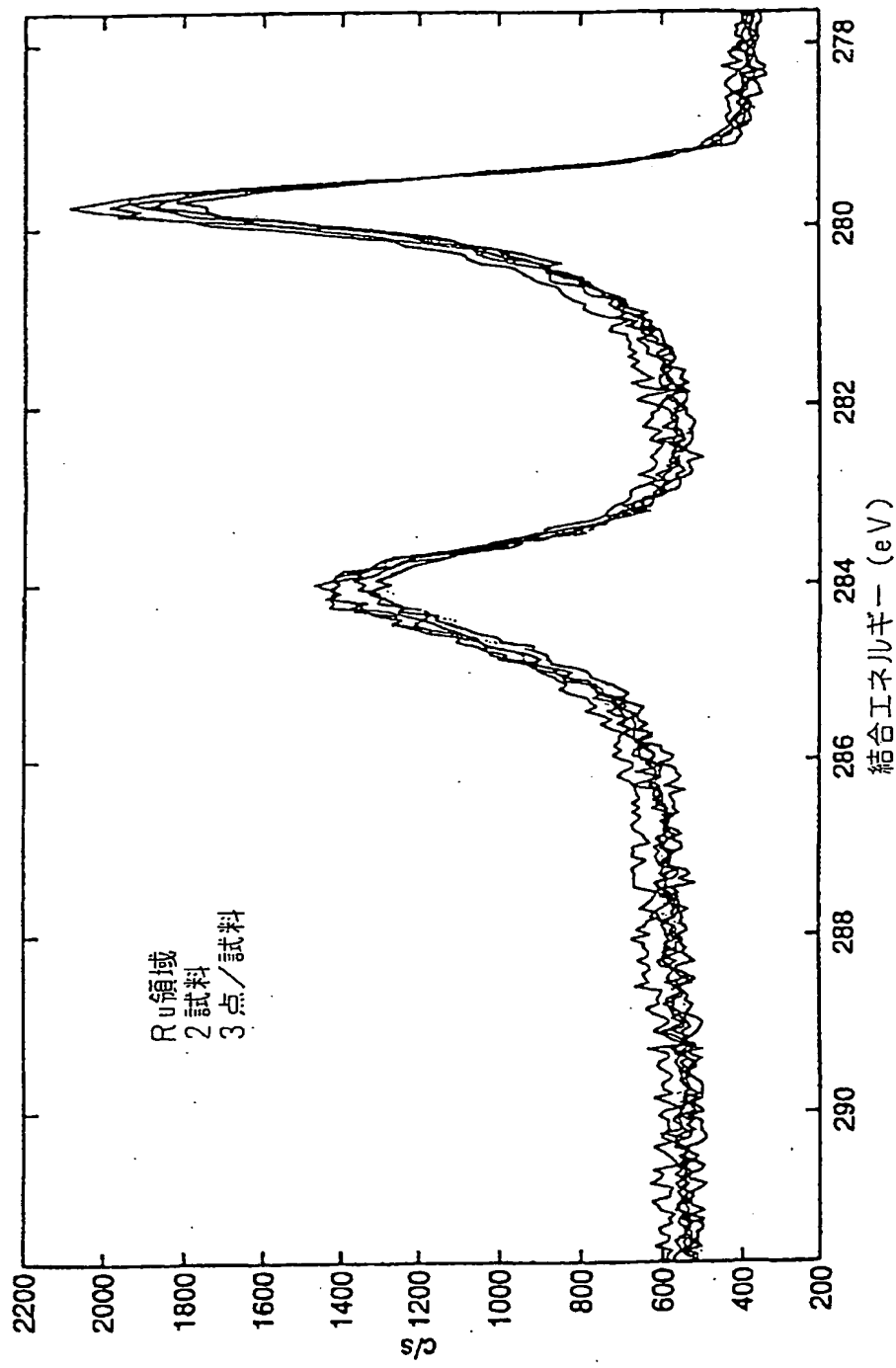


FIG. 31

【図32】

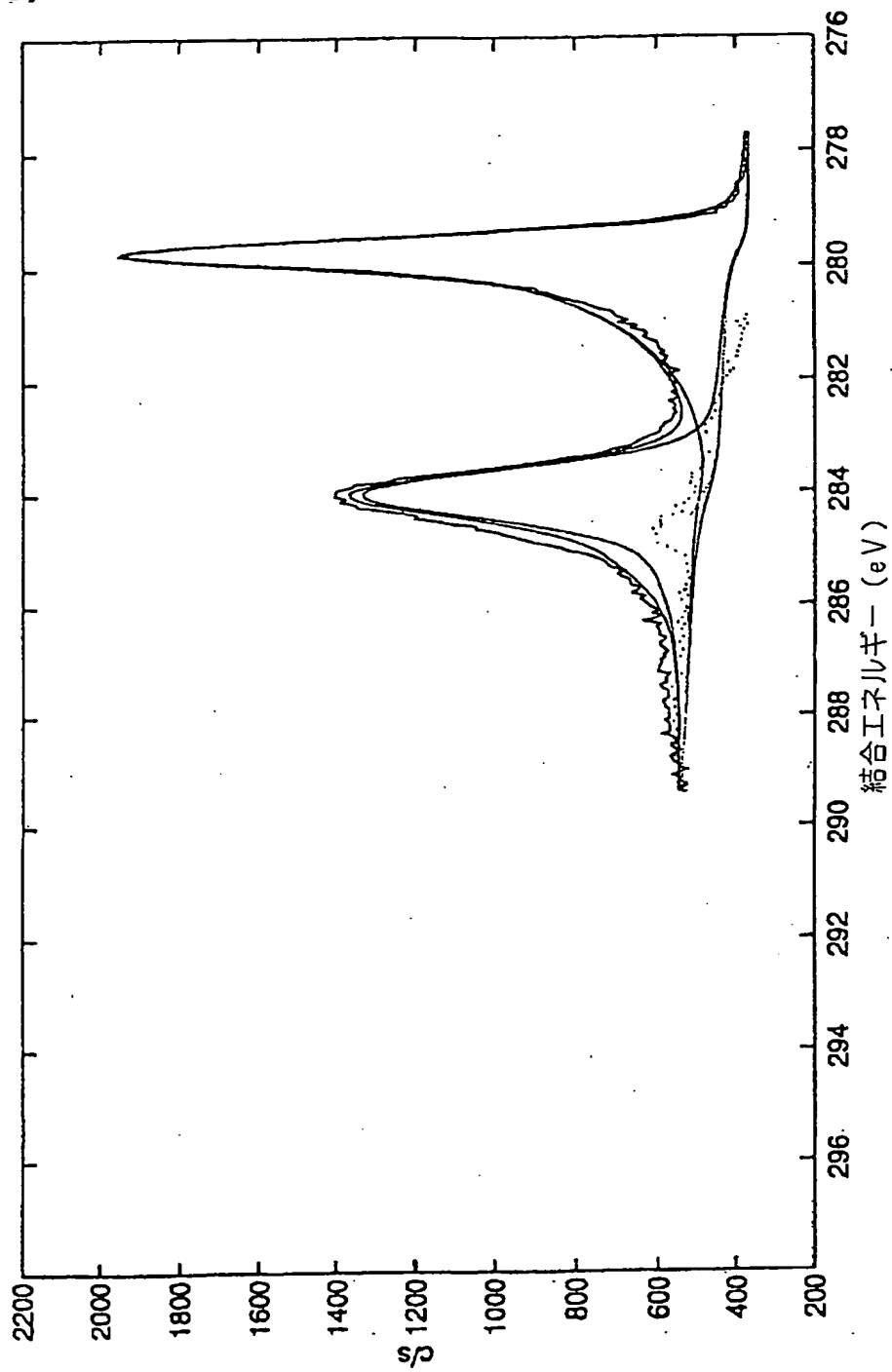
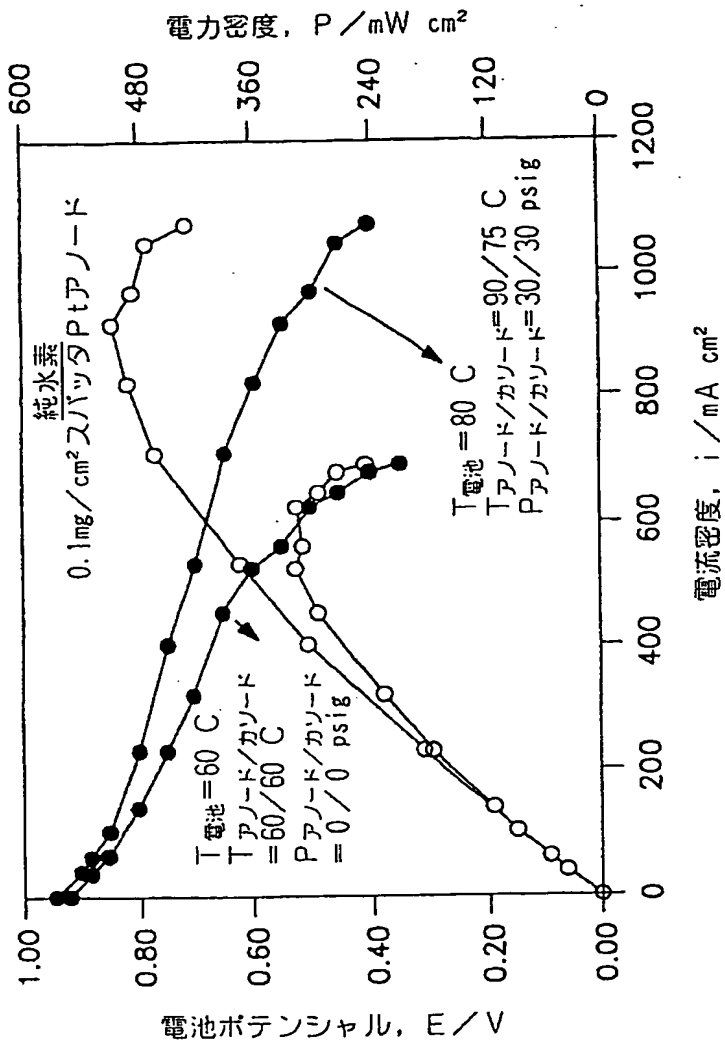


FIG. 32

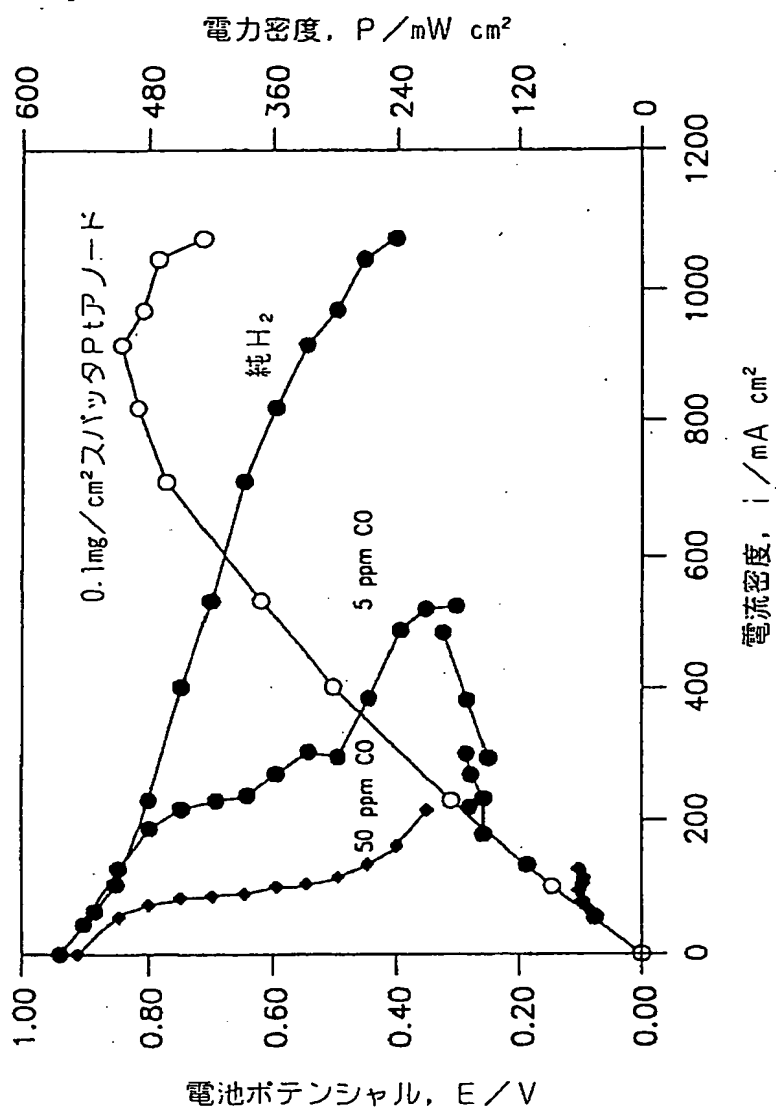
【図33】



実験用 Gore MEA
 ELA T ガス拡散媒体
 $L = 0.4\text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 25 μ イオノマー (950EW)
 $P_{アノード/カソード} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 33

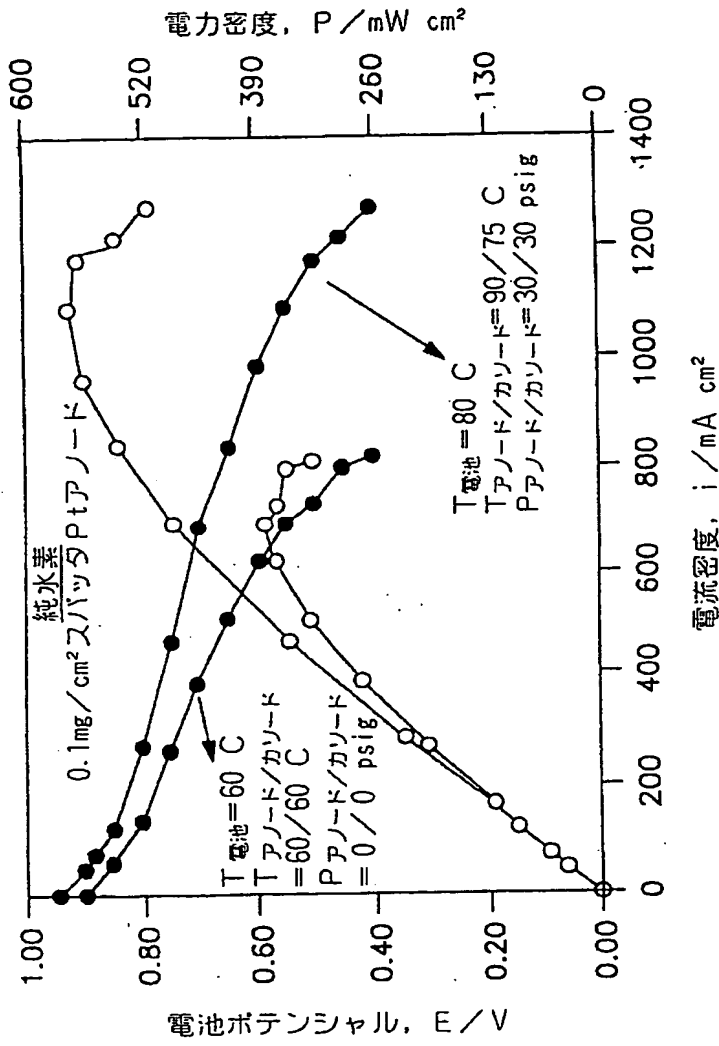
【図3.4】



実験用 Gore MEA
 ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 25 μm イオノマー (950 EW)
 $T_{\text{電池}} = 80^\circ \text{C}$
 $T_{\text{アノード/カソード}} = 90/75^\circ \text{C}$
 $P_{\text{アノード/カソード}} = 30/30 \text{ psig}$
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 34

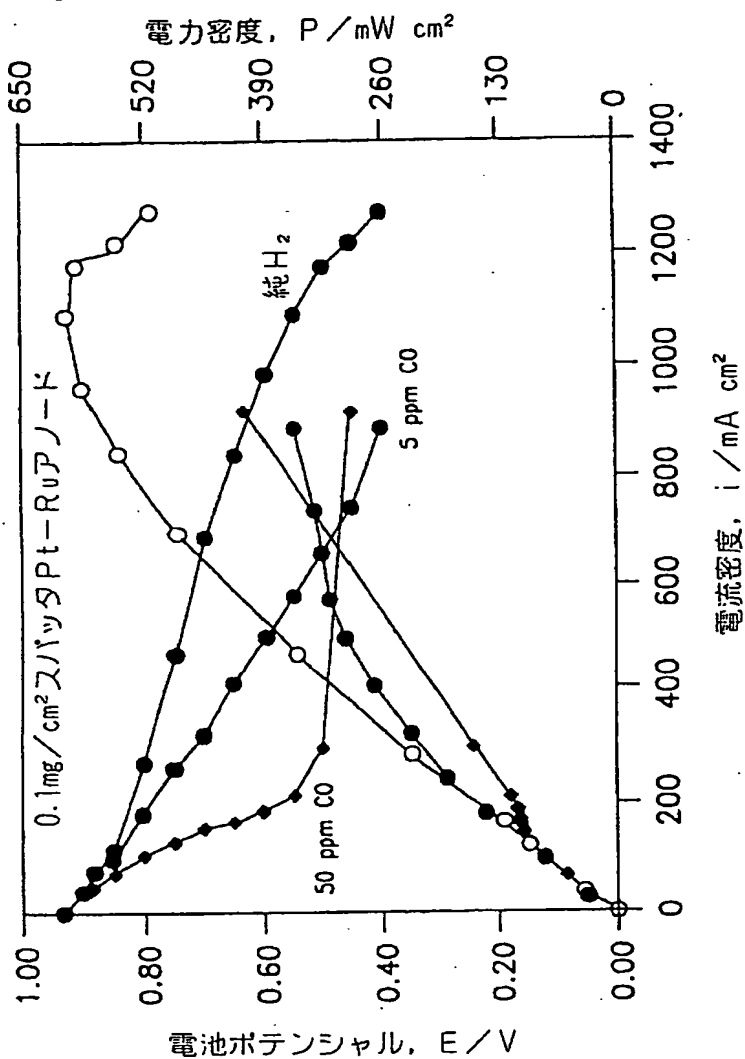
【図35】



実験用 Gore MEA
 ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 $25 \mu\text{イオノマー (950EW)}$
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 35

【図3.6】



実験用 Gore MEA
 ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 $25 \mu\text{イオノマー (950EW)}$
 $T_{\text{電池}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
 $T_{\text{アノード/カソード}} = 90/75 \text{ }^\circ\text{C}$
 $P_{\text{アノード/カソード}} = 30/30 \text{ psig}$
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 36

【图 3 7】

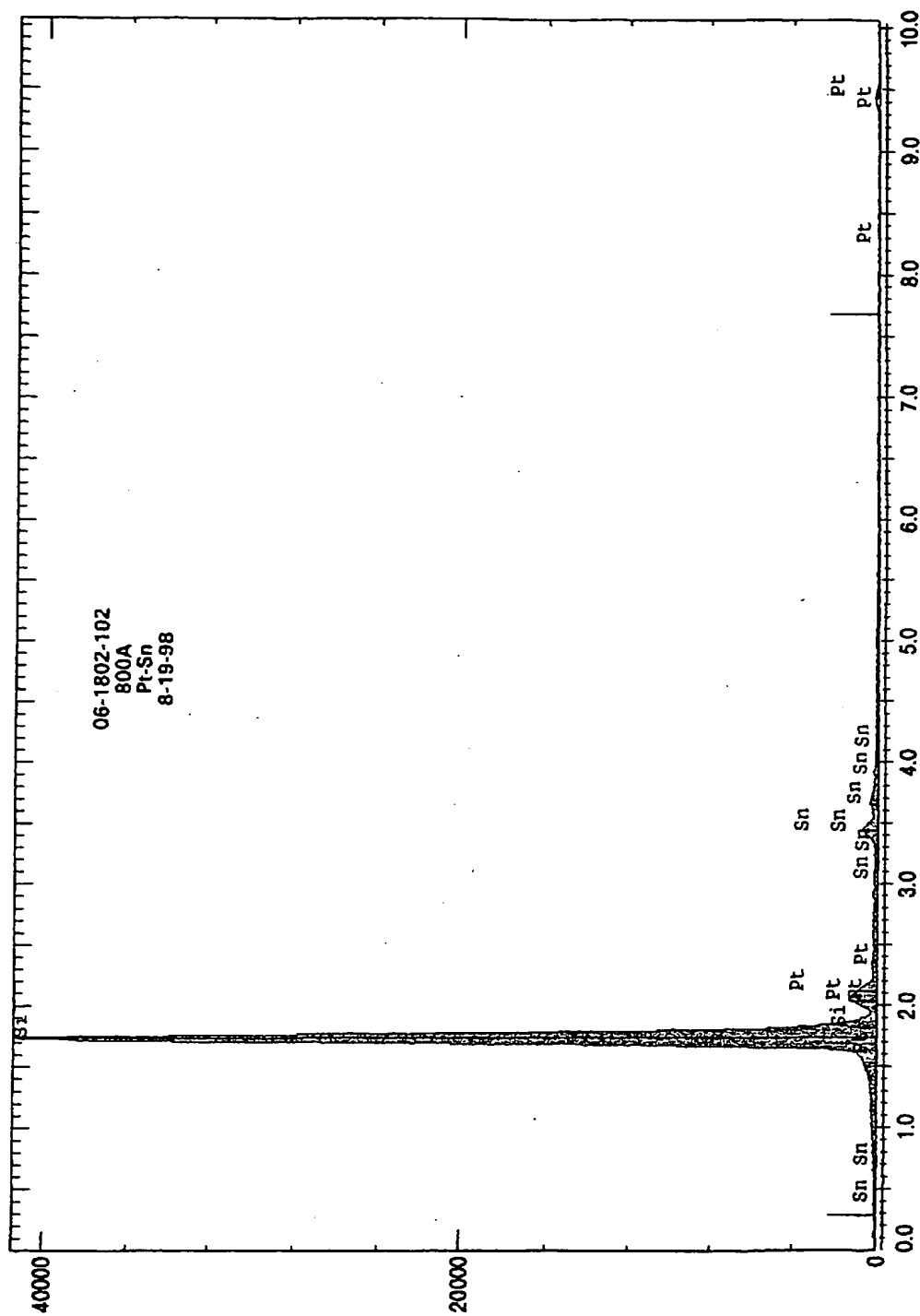


FIG. 37

【図38】

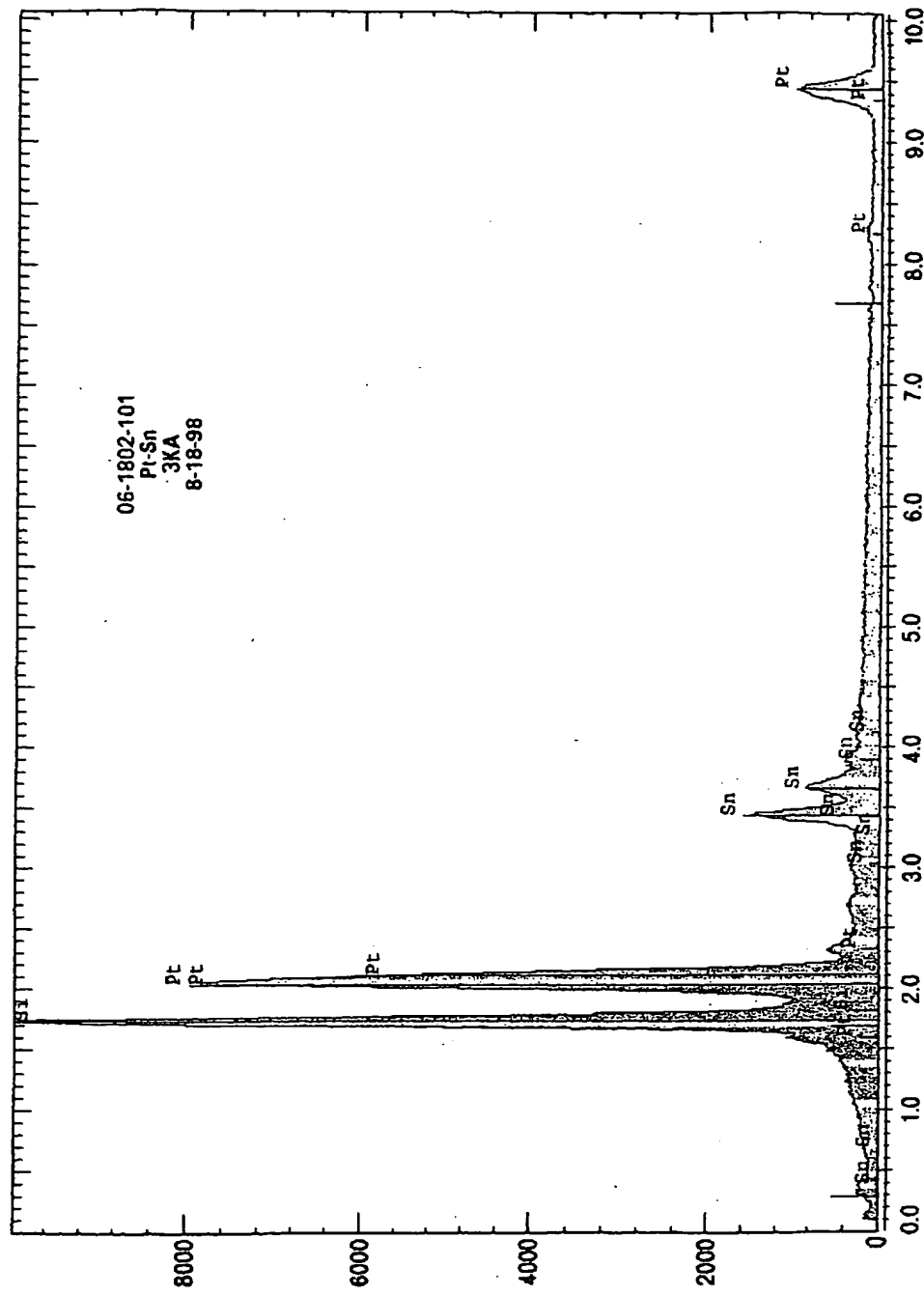


FIG. 38

【図3.9】

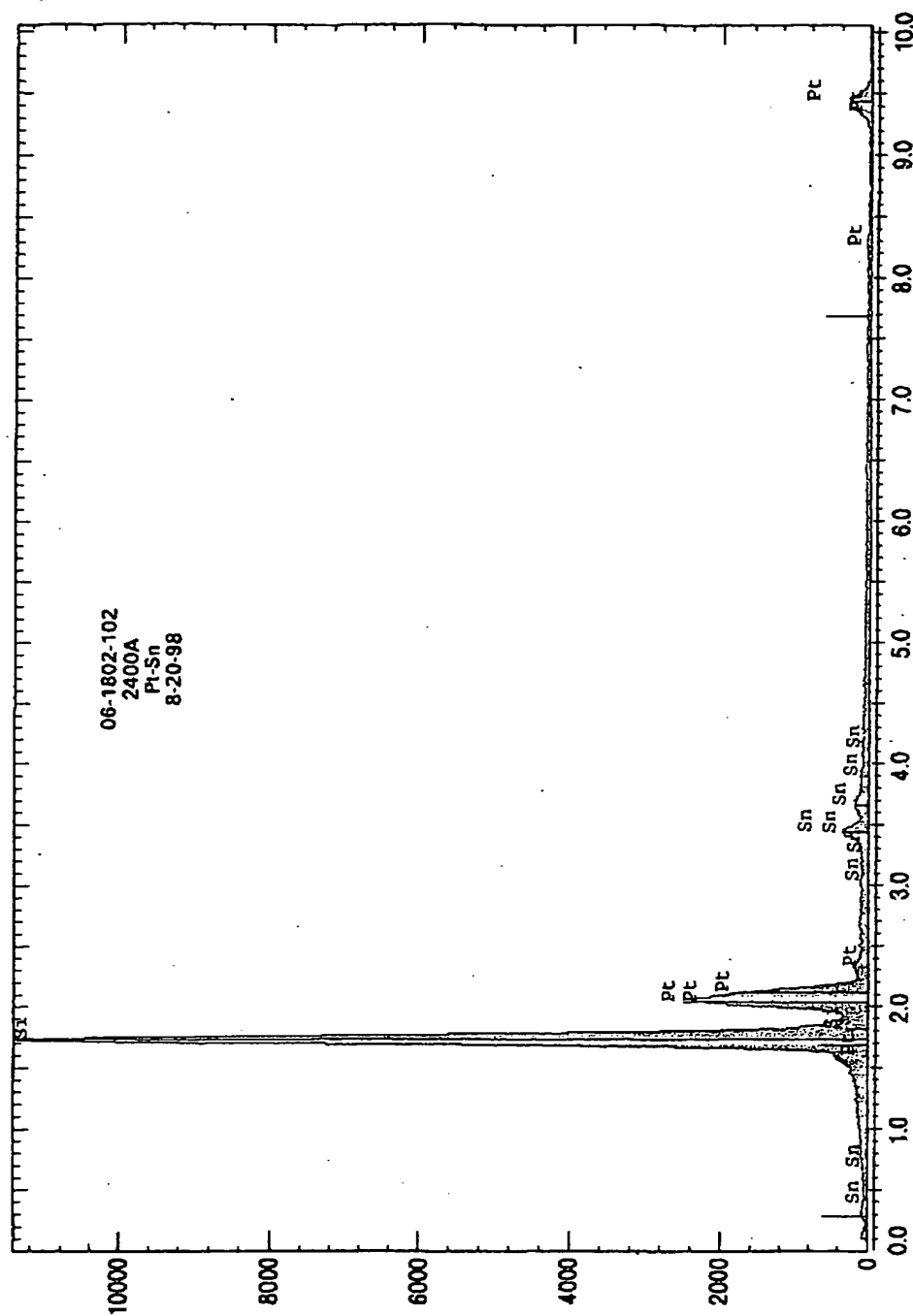
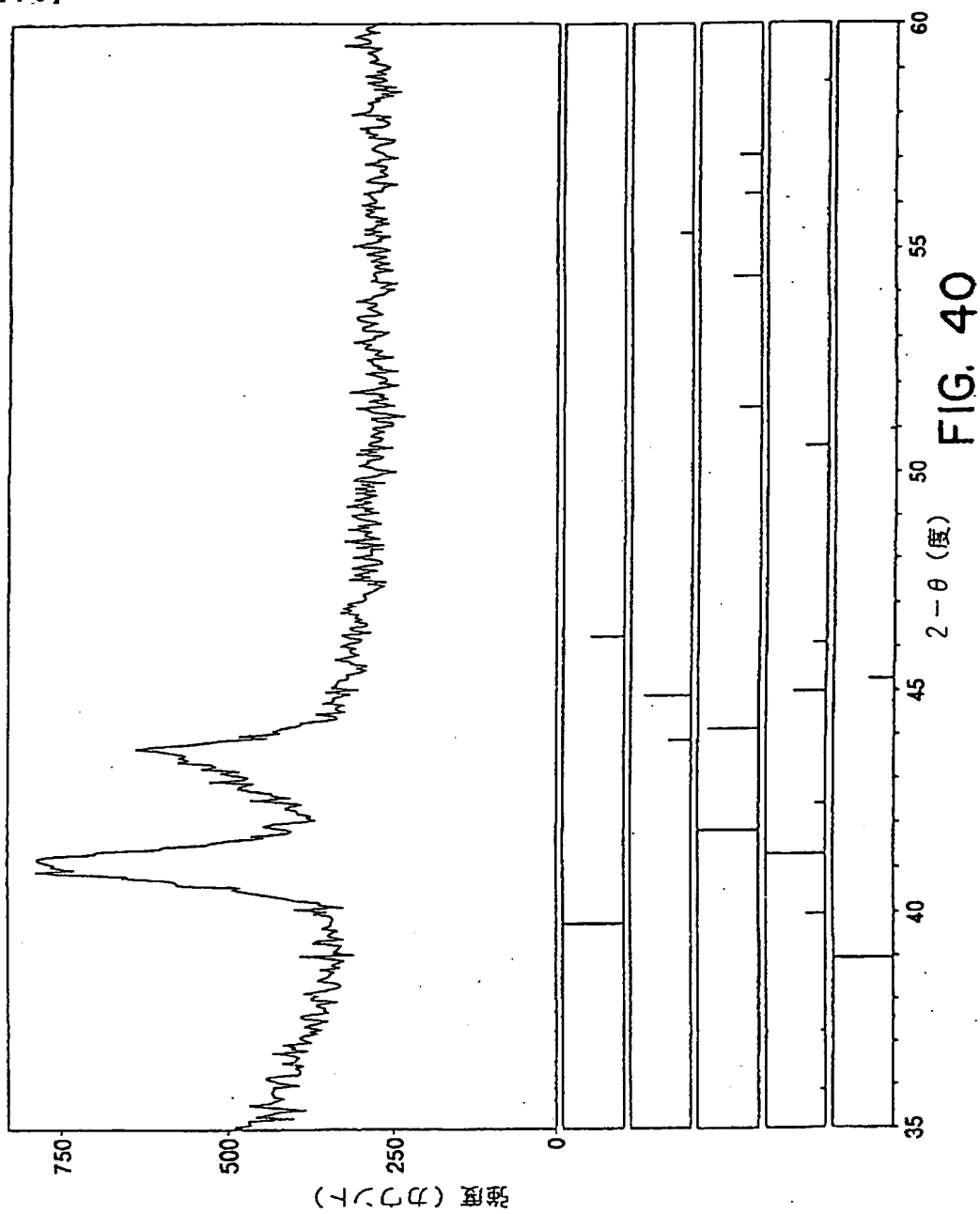
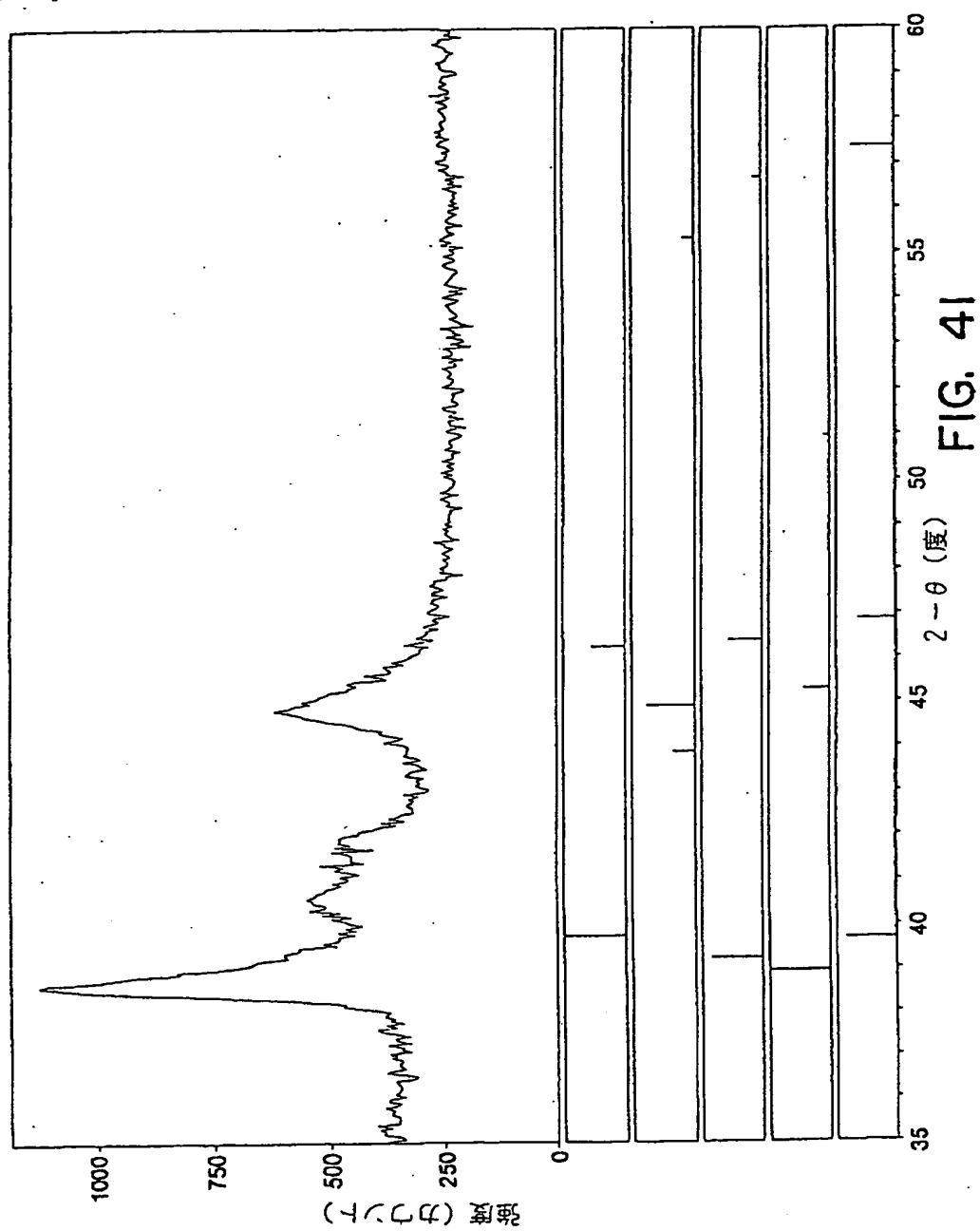


FIG. 39

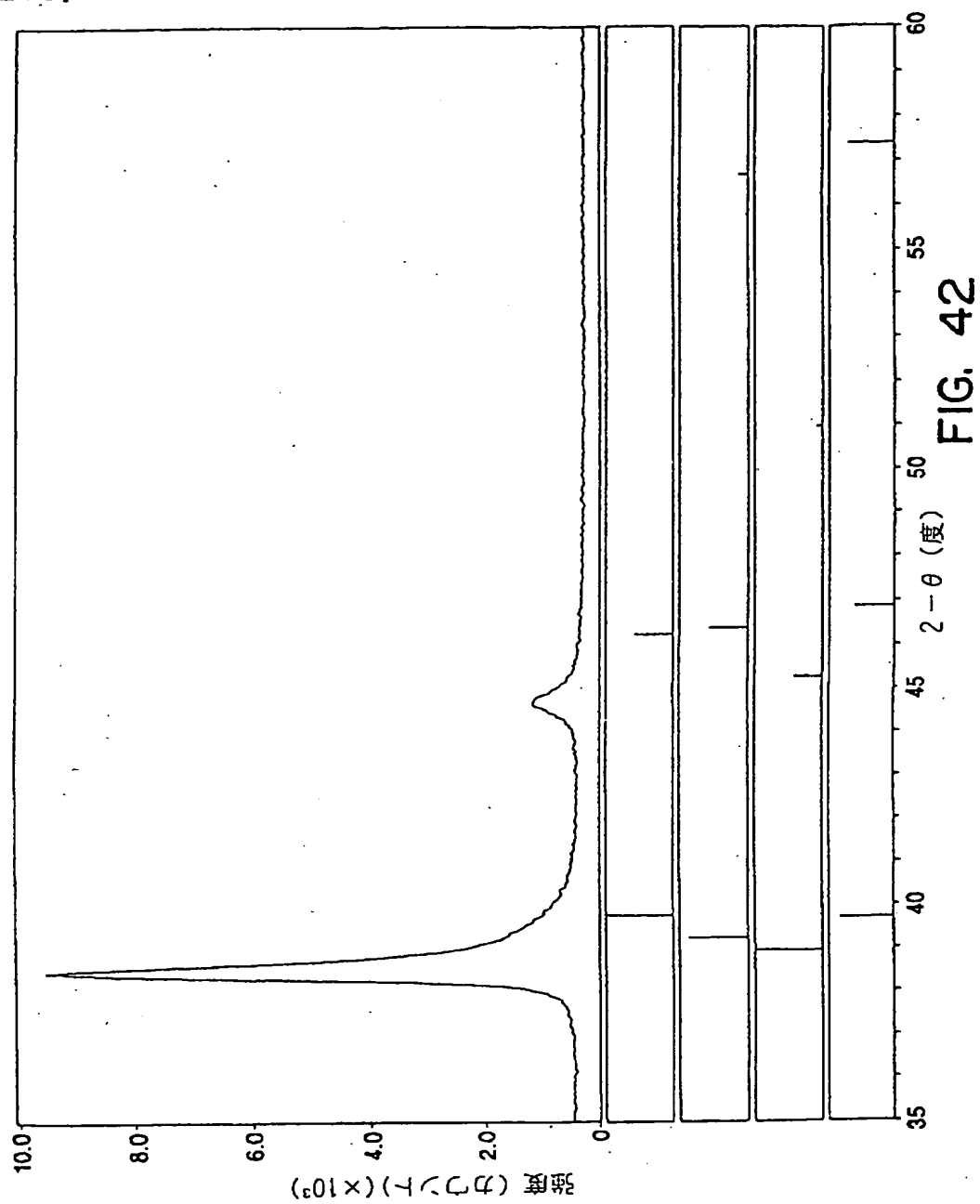
【図40】



【図41】



【図42】



【図4.3】

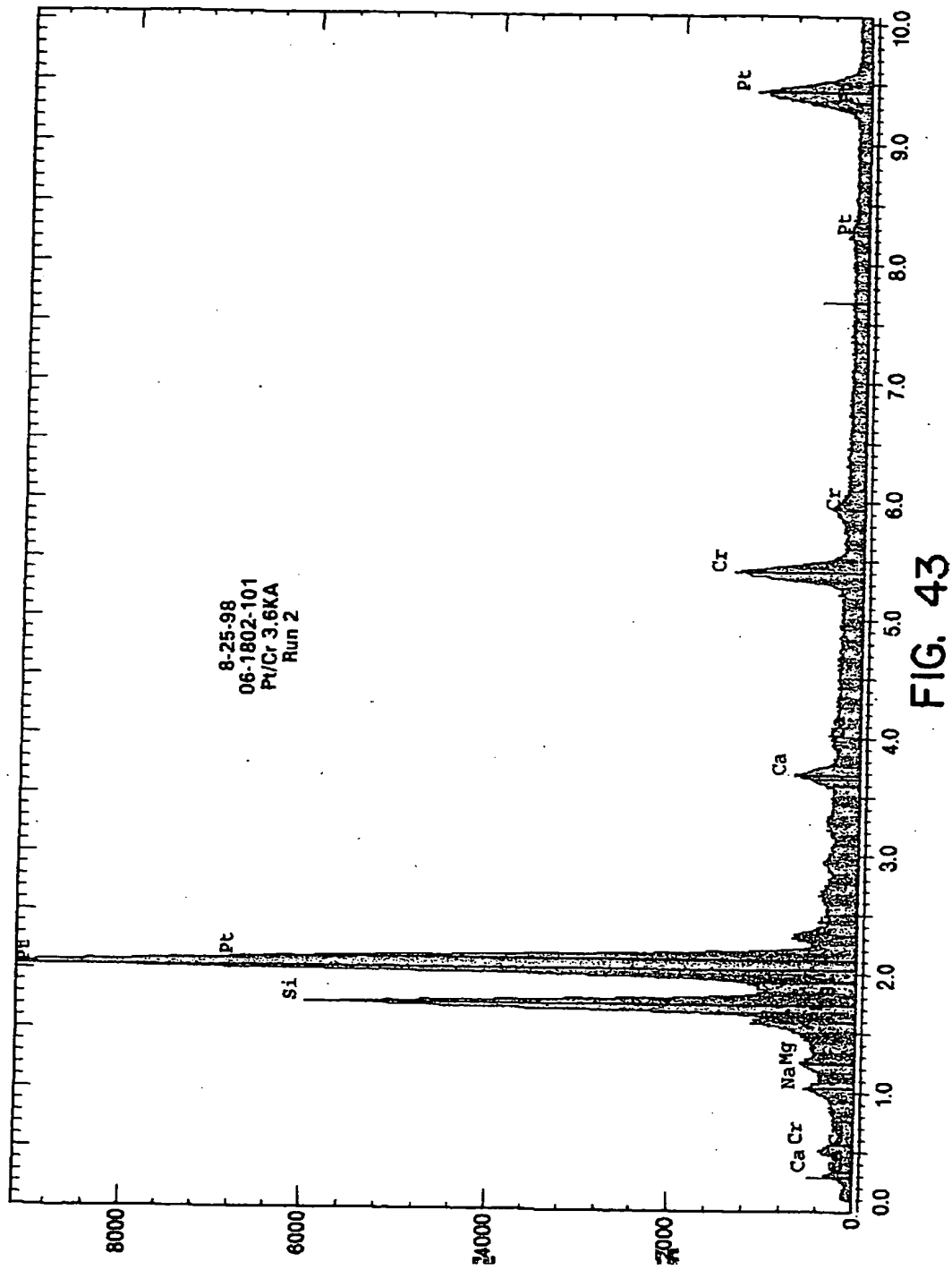
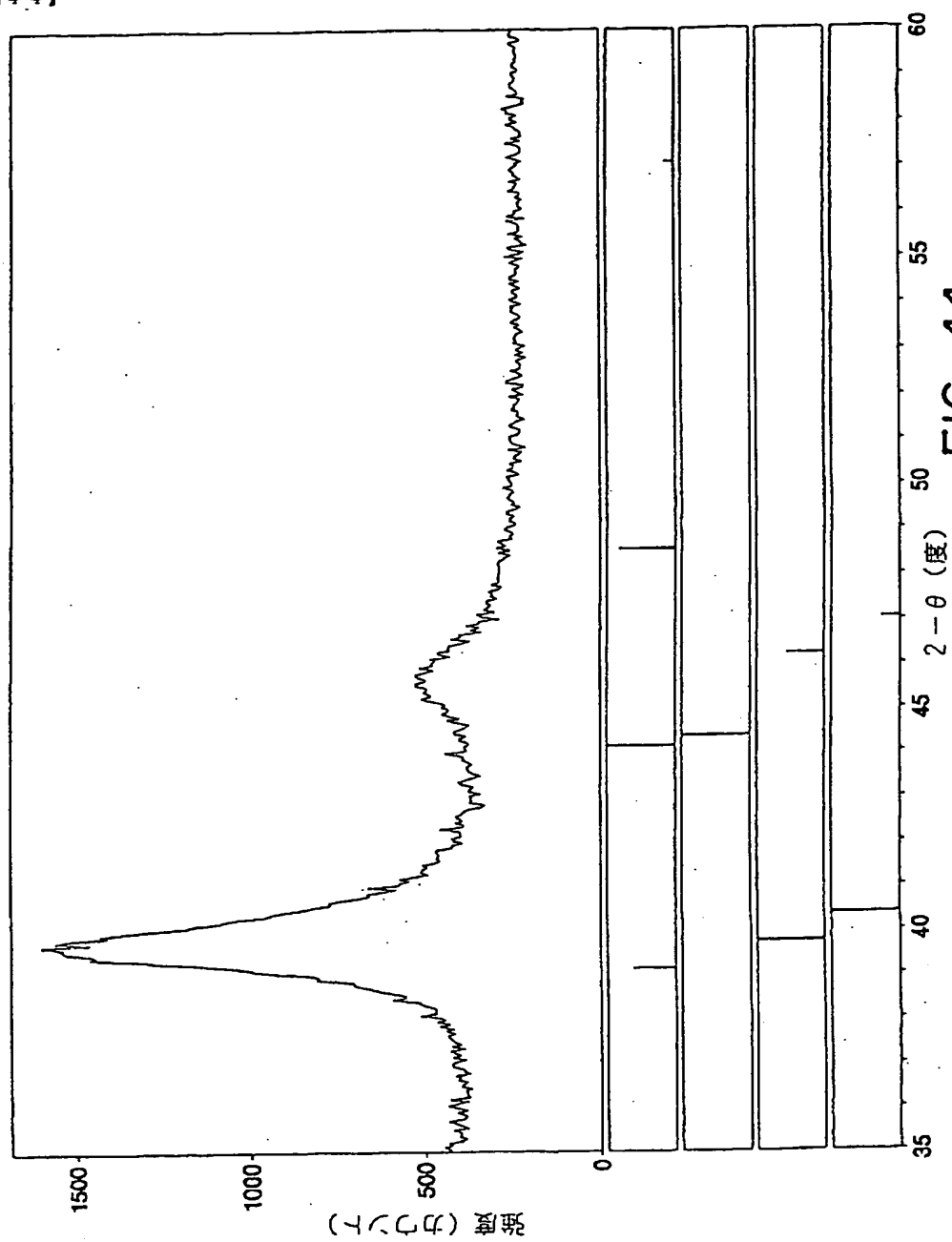
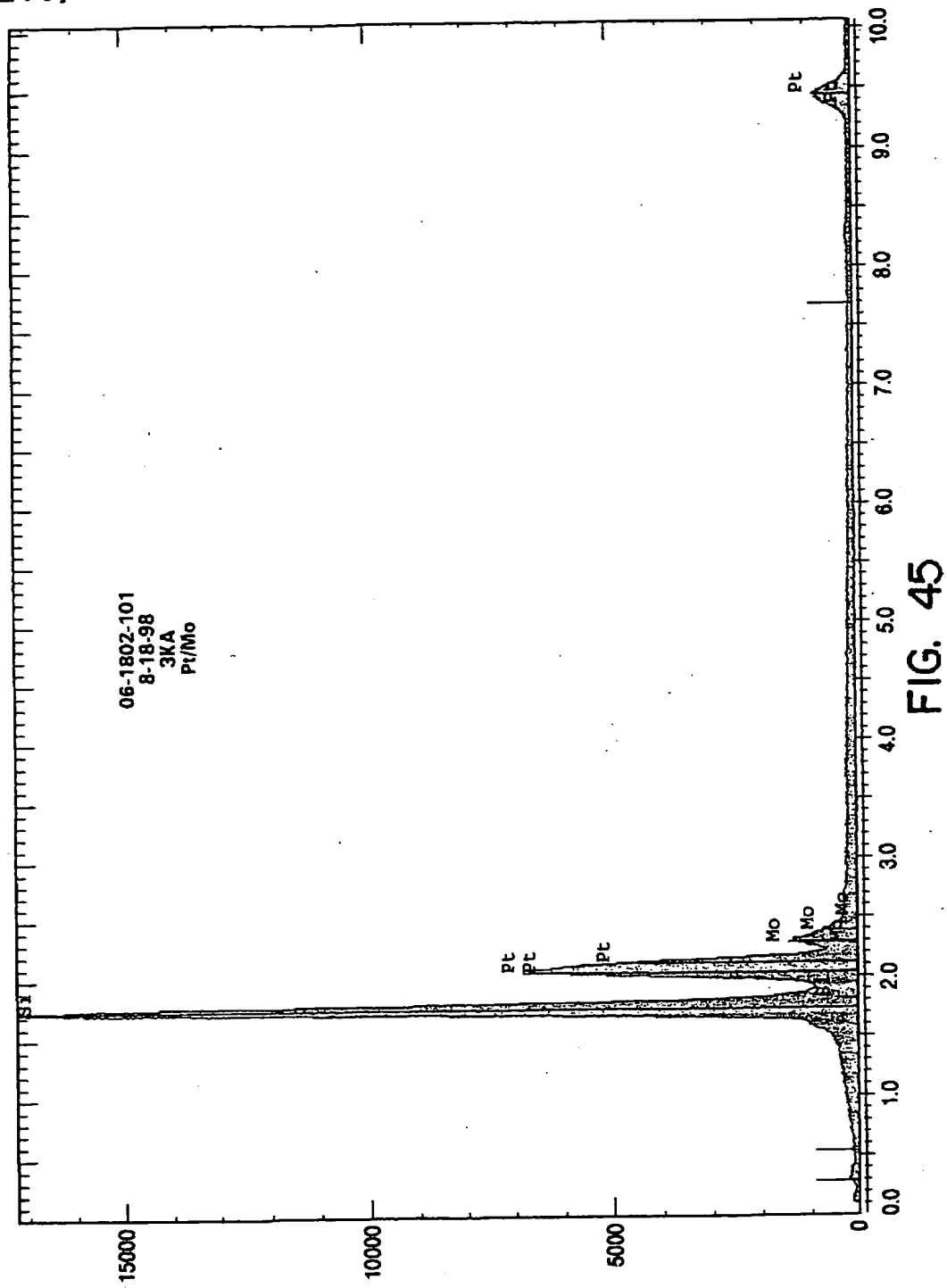


FIG. 43

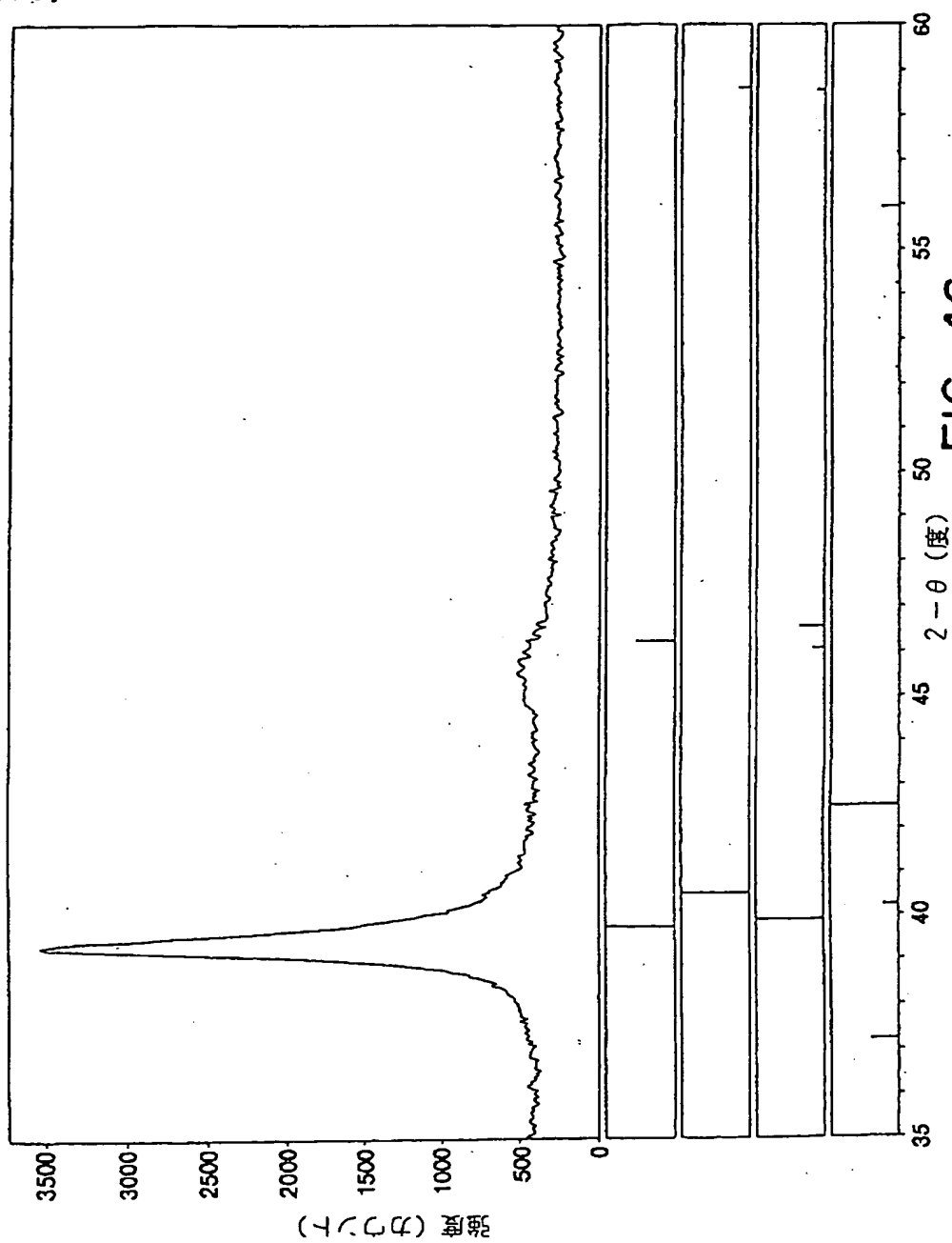
【図44】



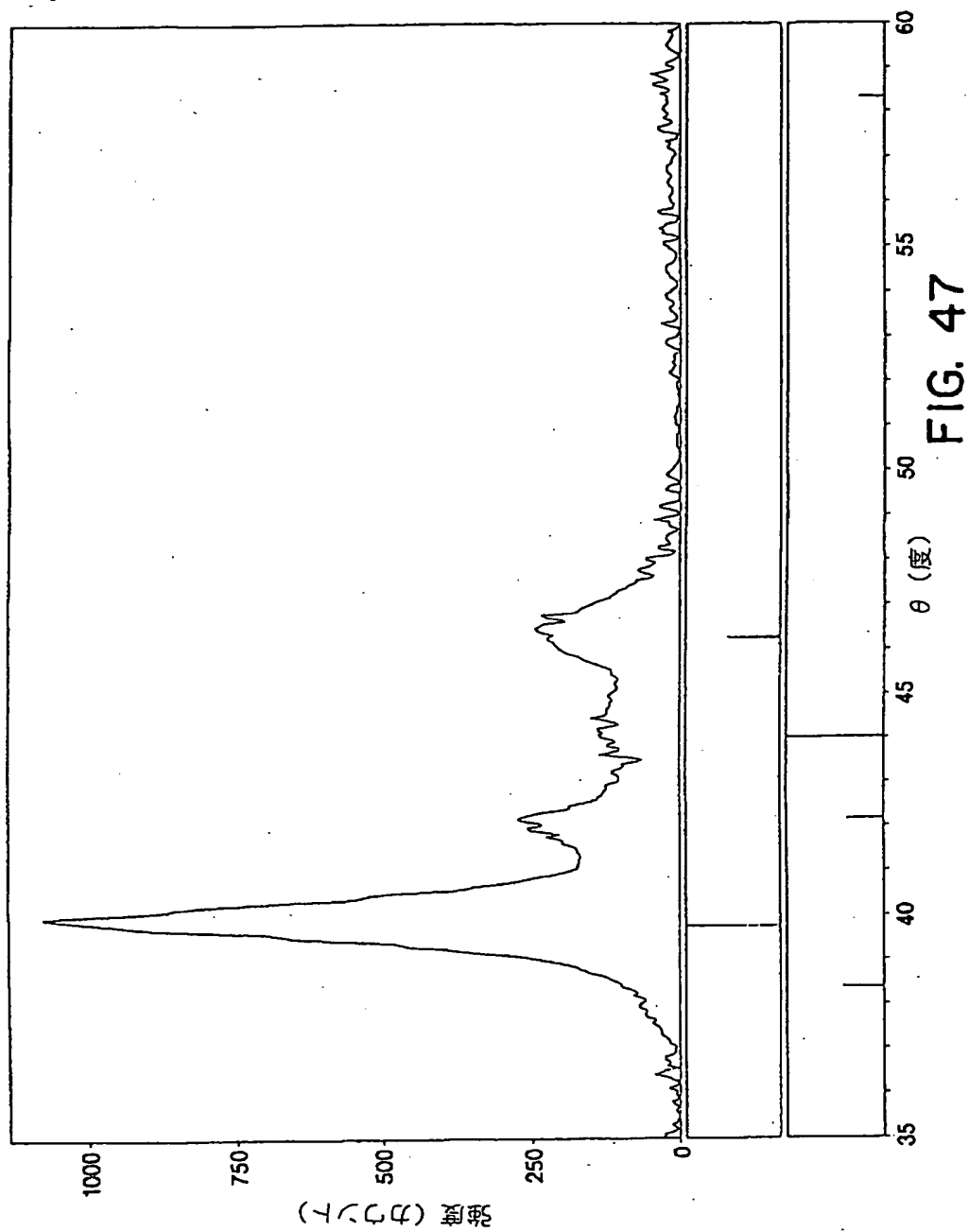
【図45】



【図46】



【図47】



【図48】

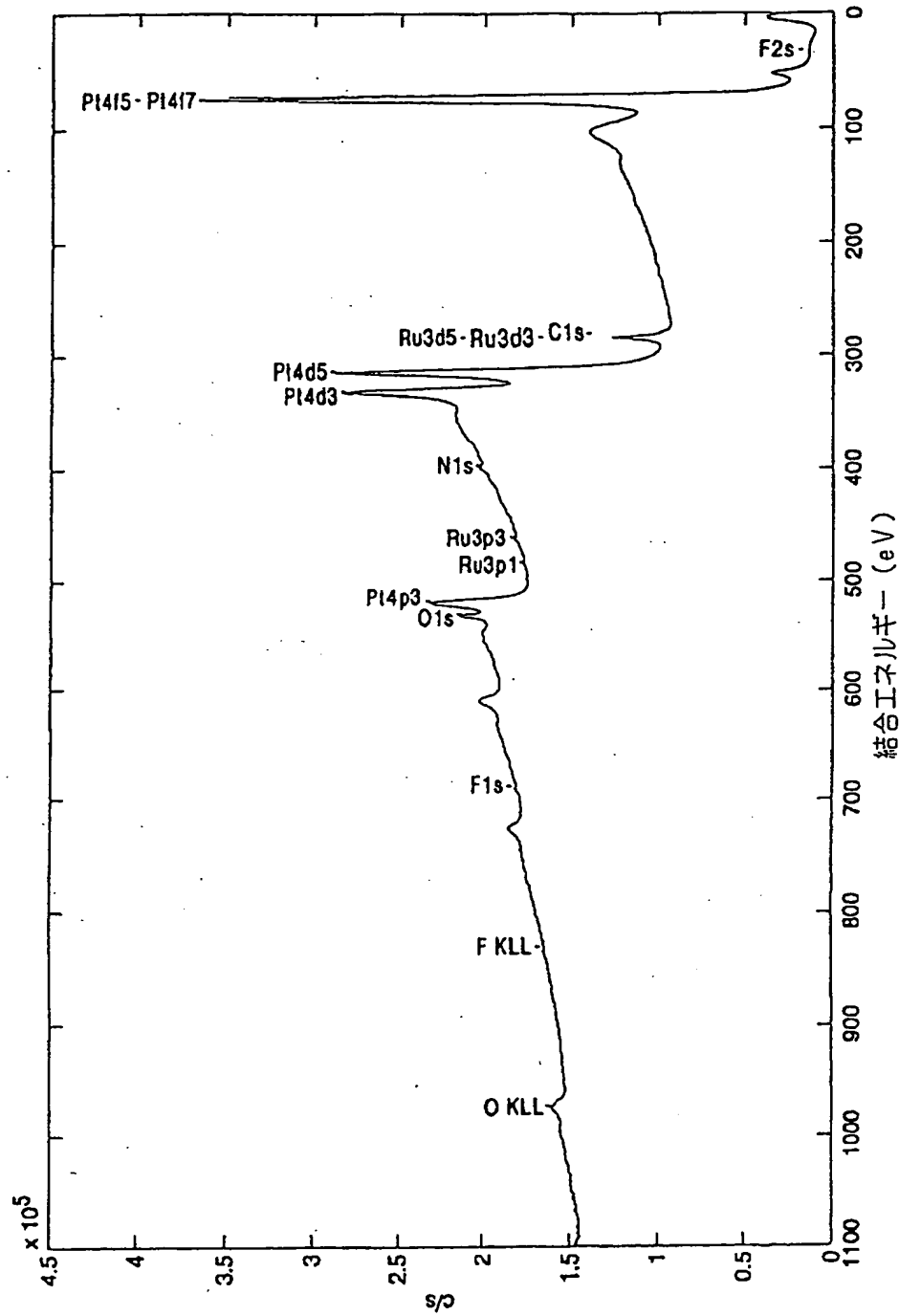
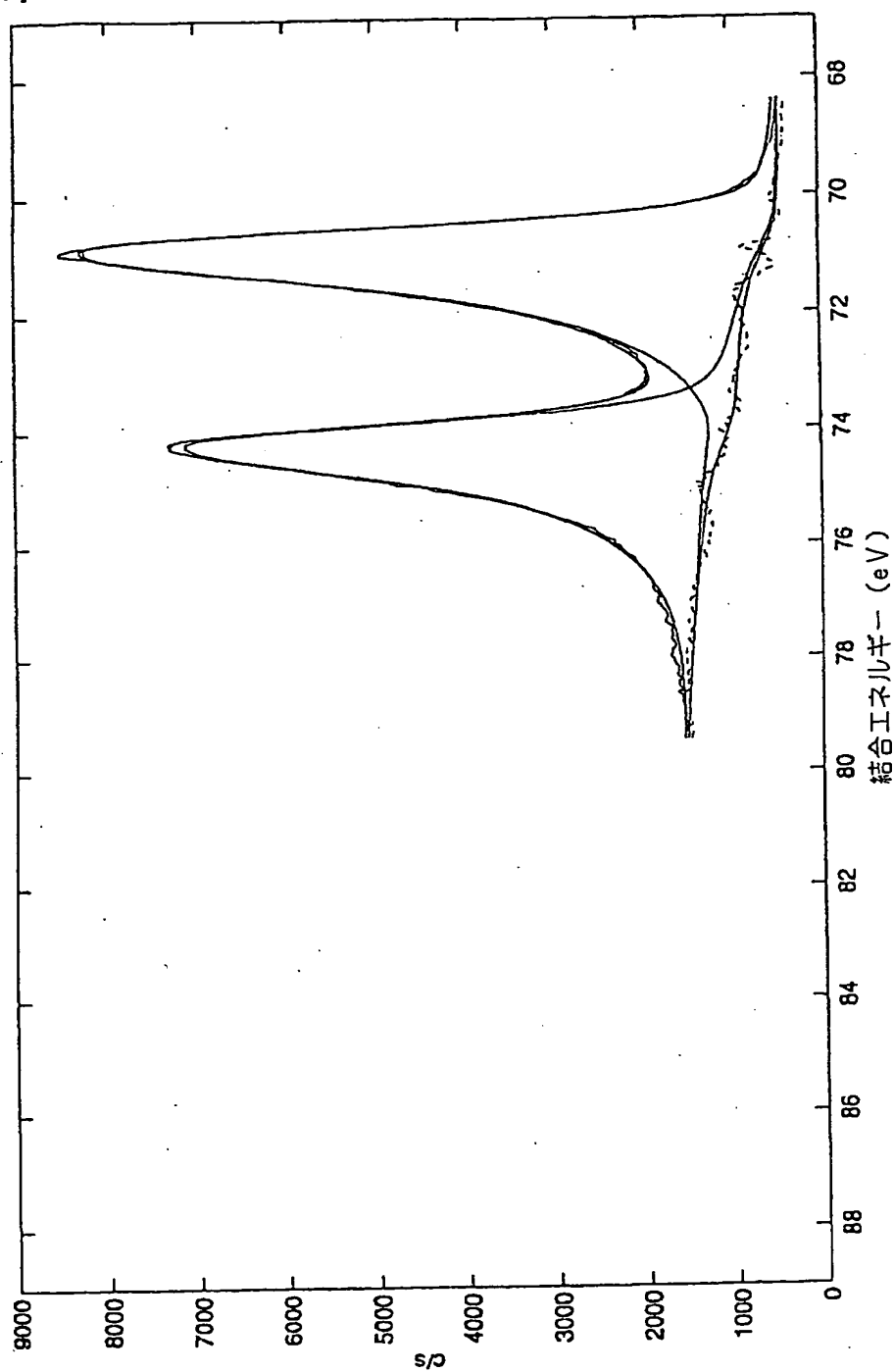
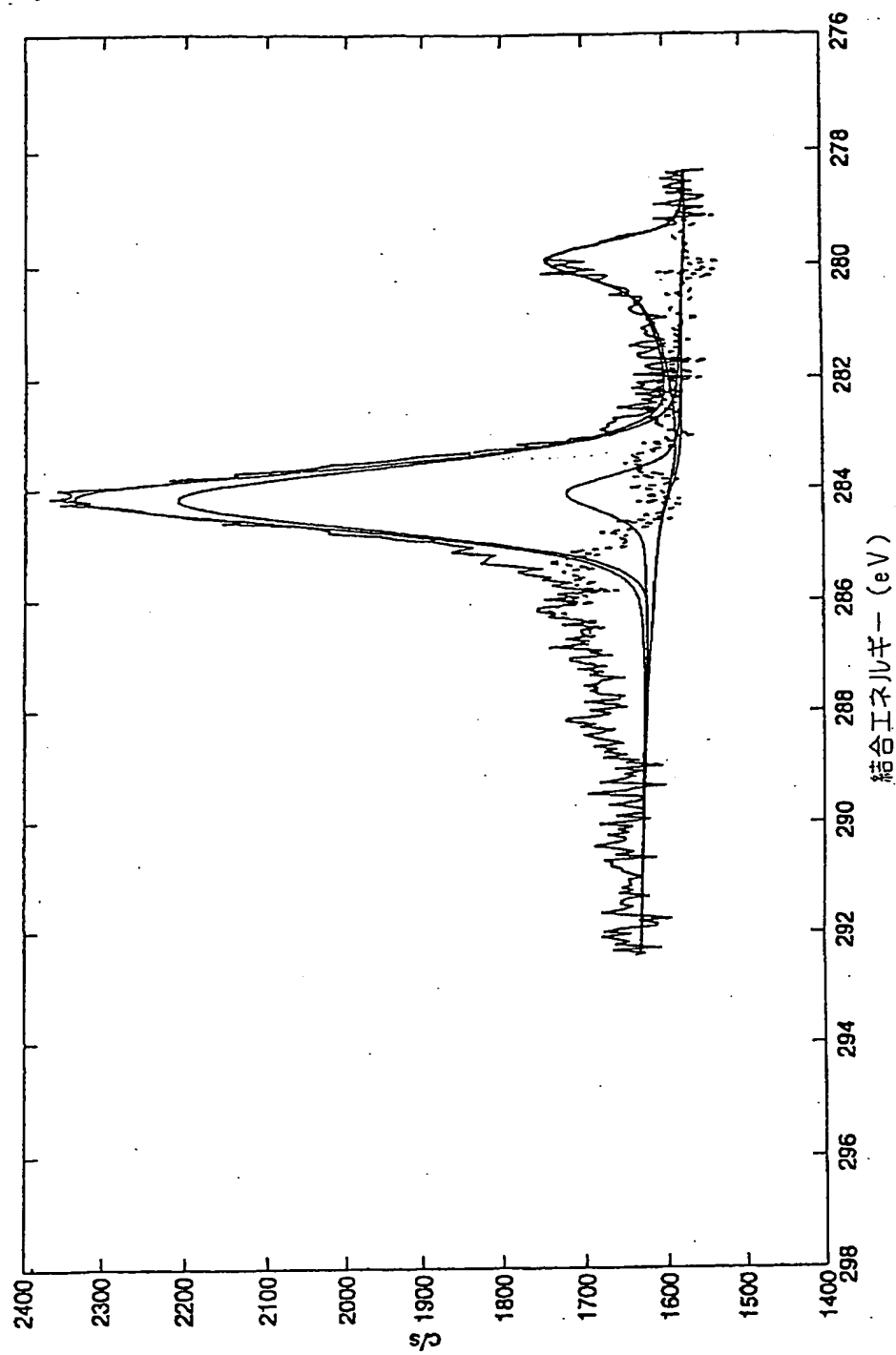


FIG. 48

【図49】

FIG. 49
結合エネルギー (eV)

【図50】



結合エネルギー (eV)

FIG. 50

【図51】

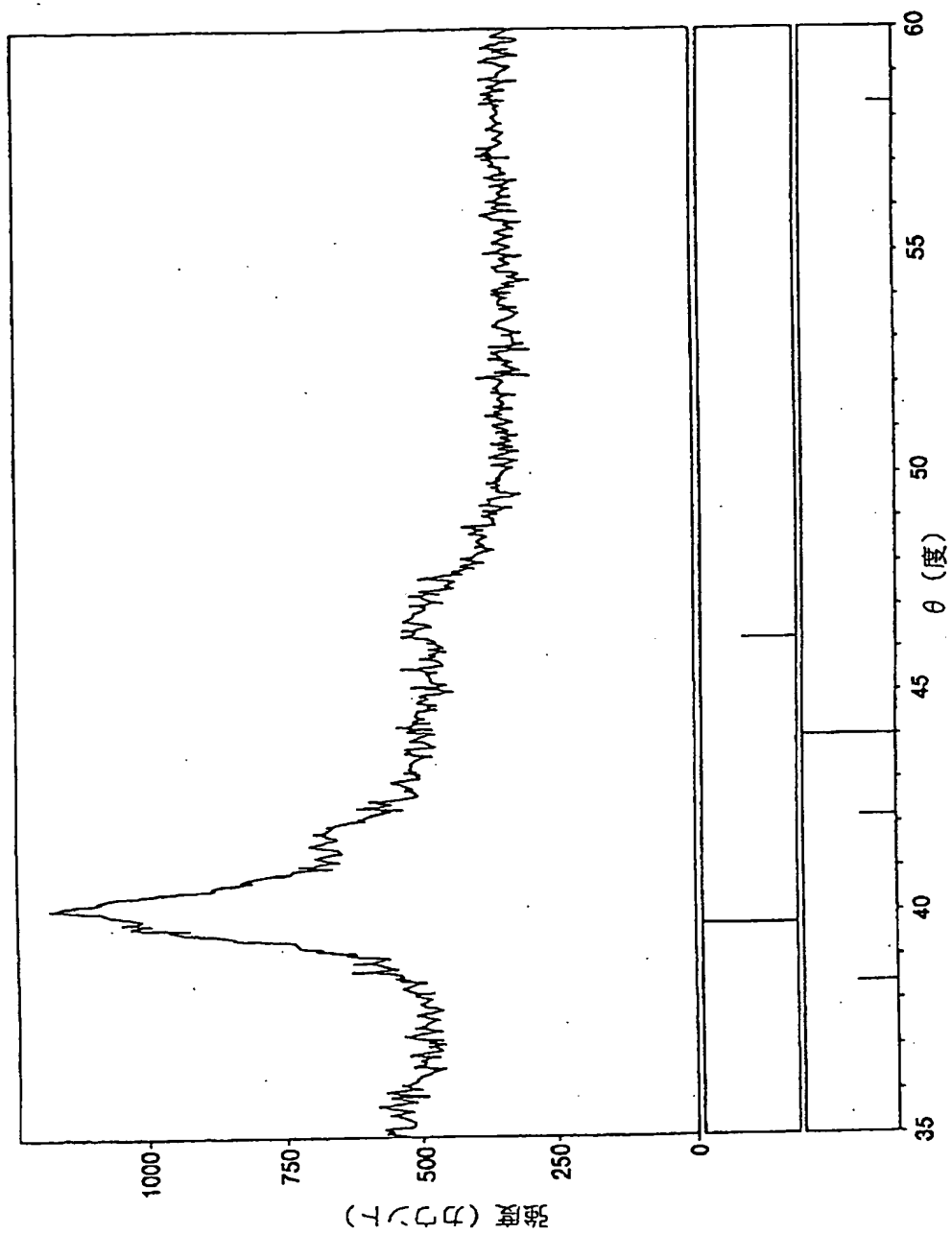


FIG. 51

【図52】

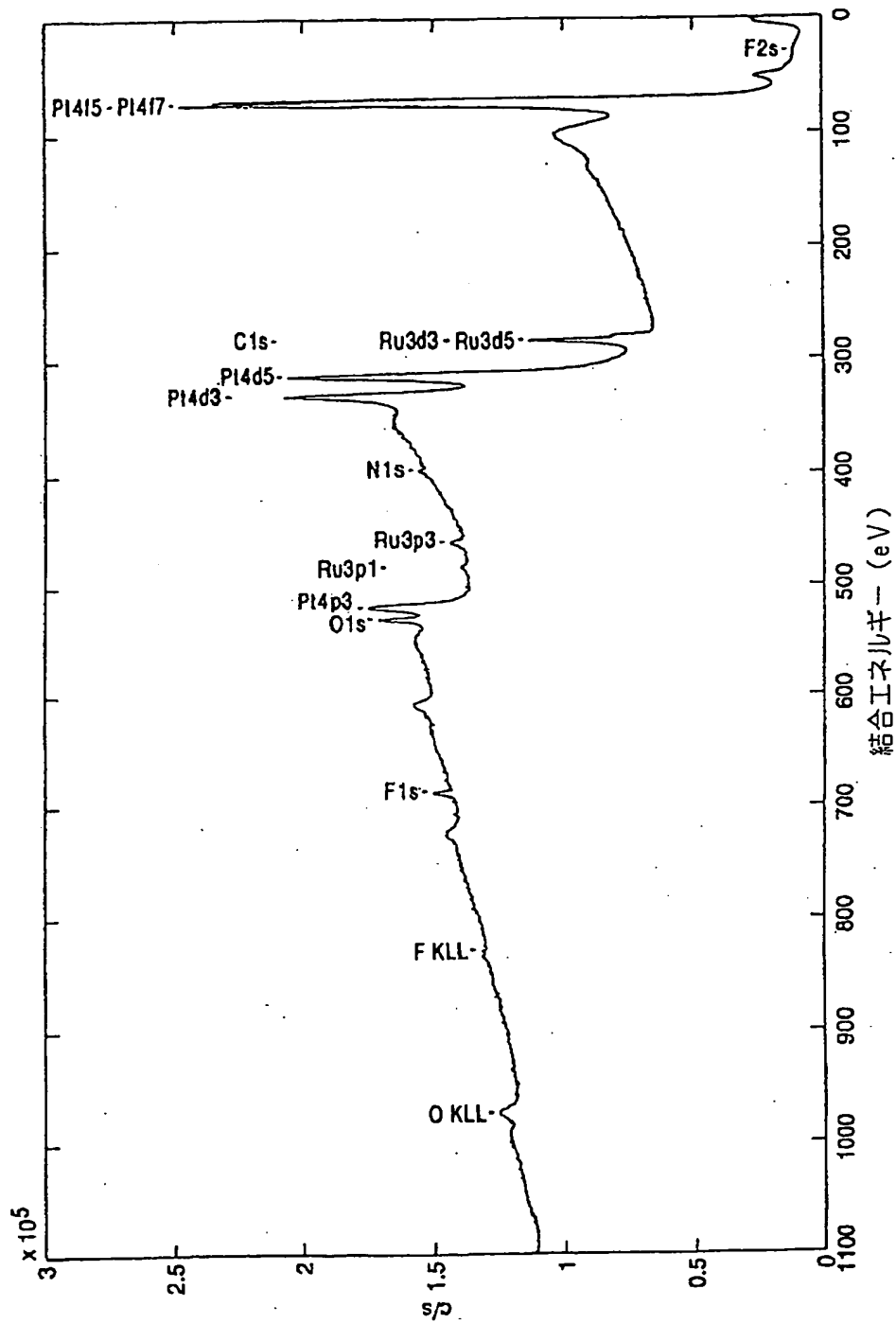


FIG. 52

【図53】

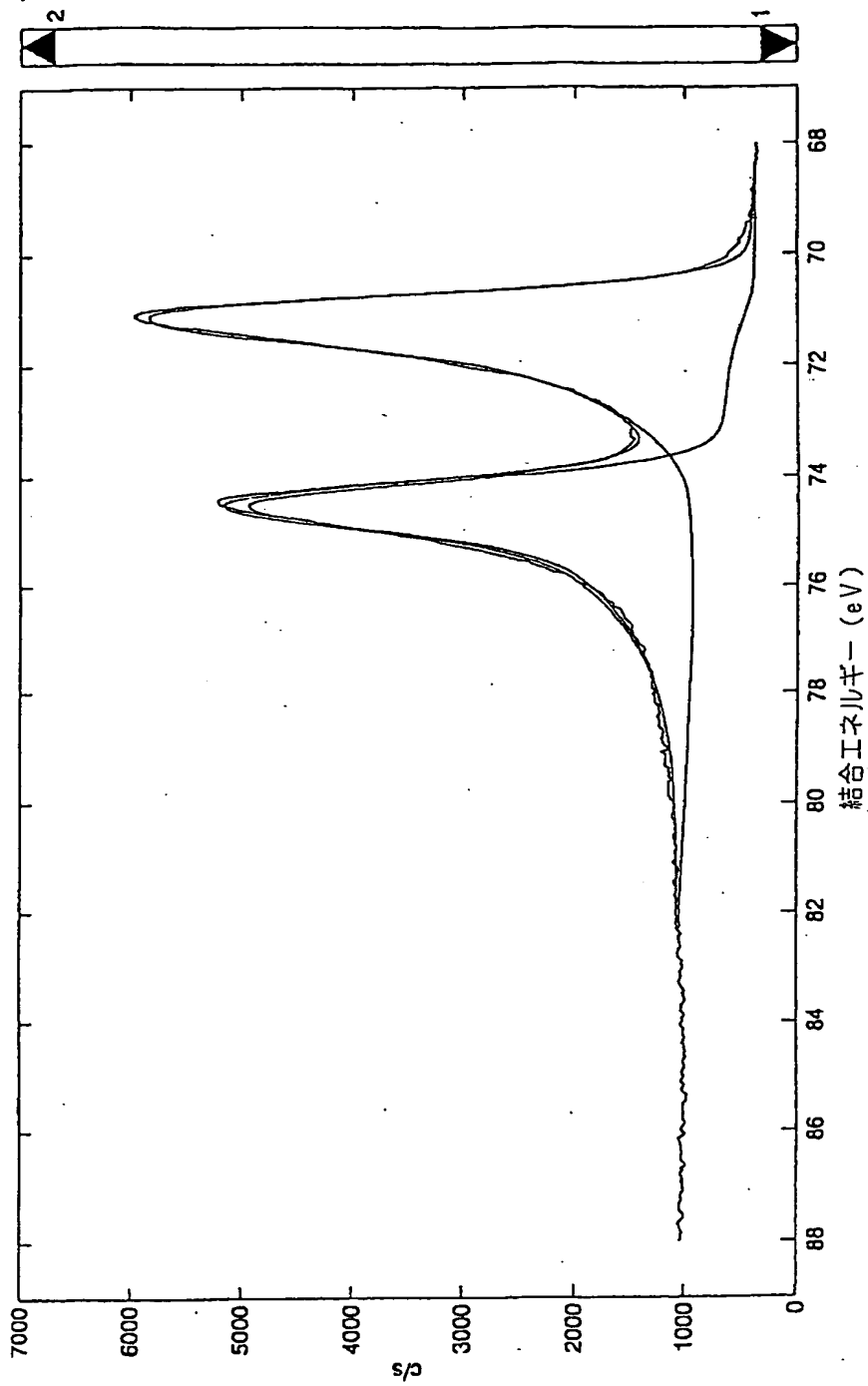


FIG. 53

【図54】

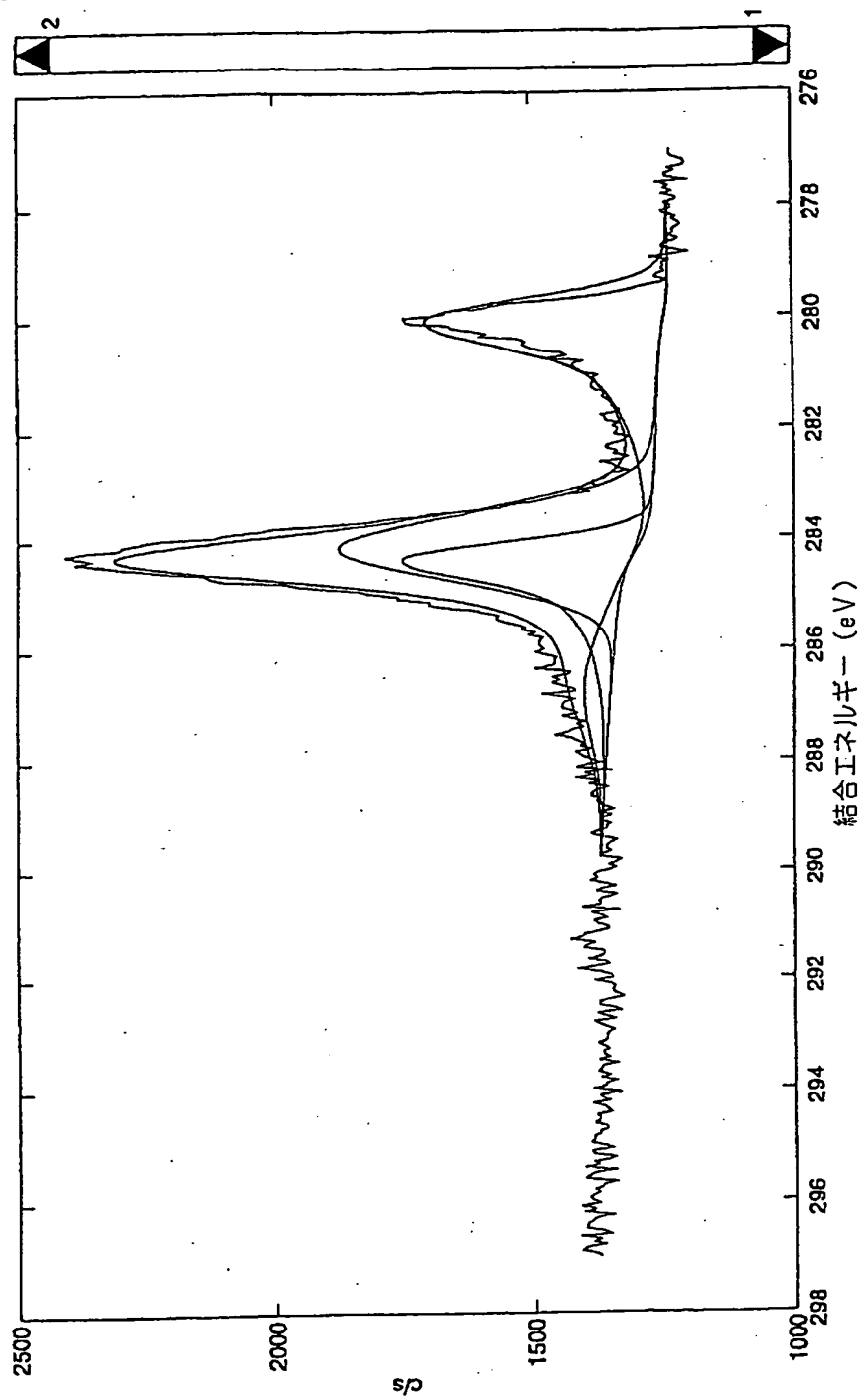
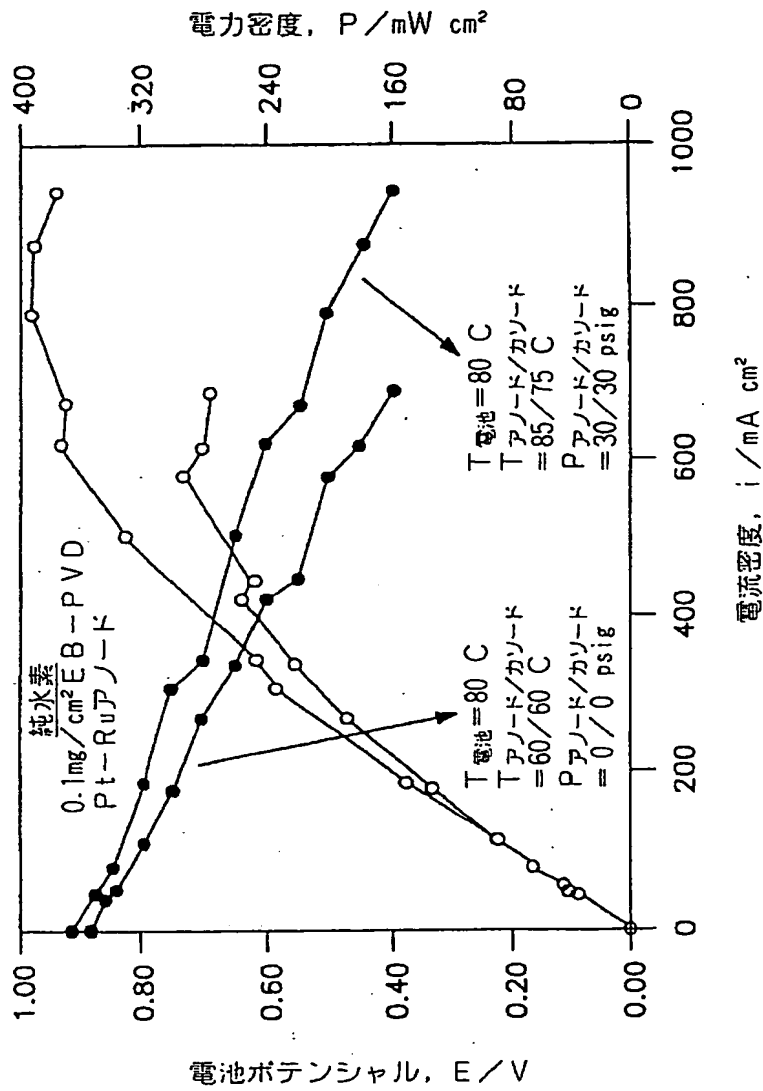


FIG. 54

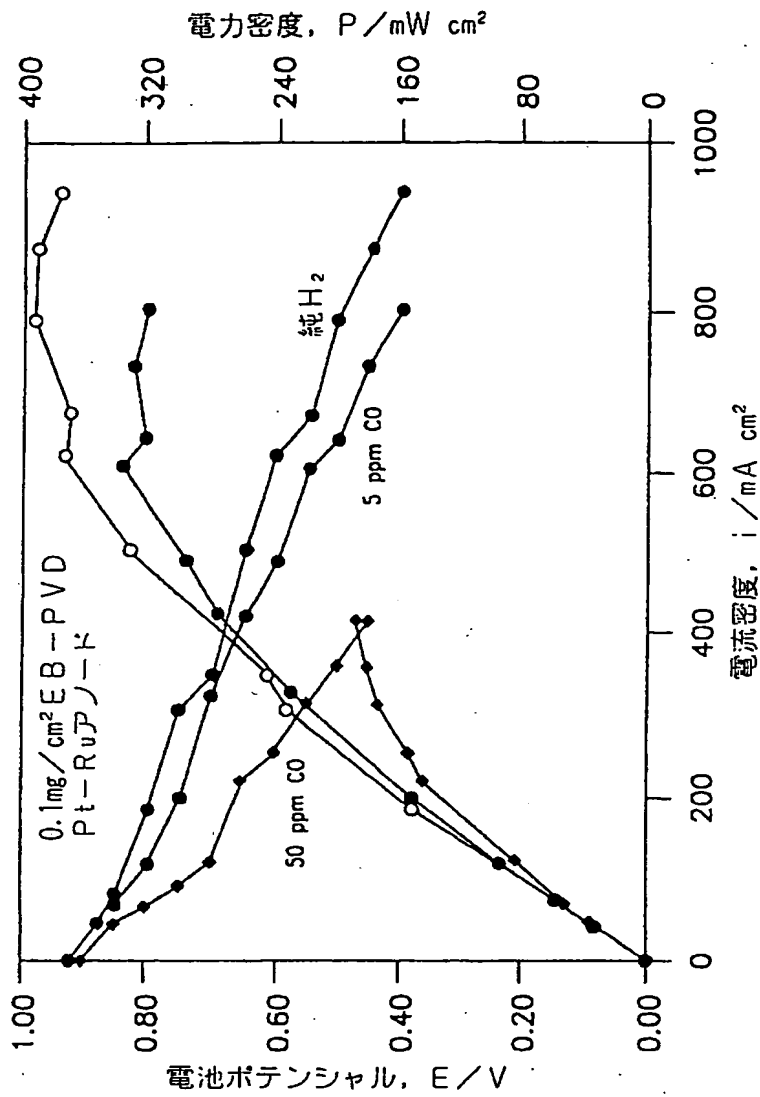
【図5.5】



実験用 Gore MEA
ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
25 μm イオノマー (950EW)
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 55

【図5.6】



実験用 Gore MEA
 ELATガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 25 μm イオノマー (950EW)
 $T_{\text{電池}} = 80^\circ \text{C}$
 $T_{\text{アノード/カソード}} = 85/75^\circ \text{C}$
 $P_{\text{アノード/カソード}} = 30/30 \text{ psig}$
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 56

【図57】

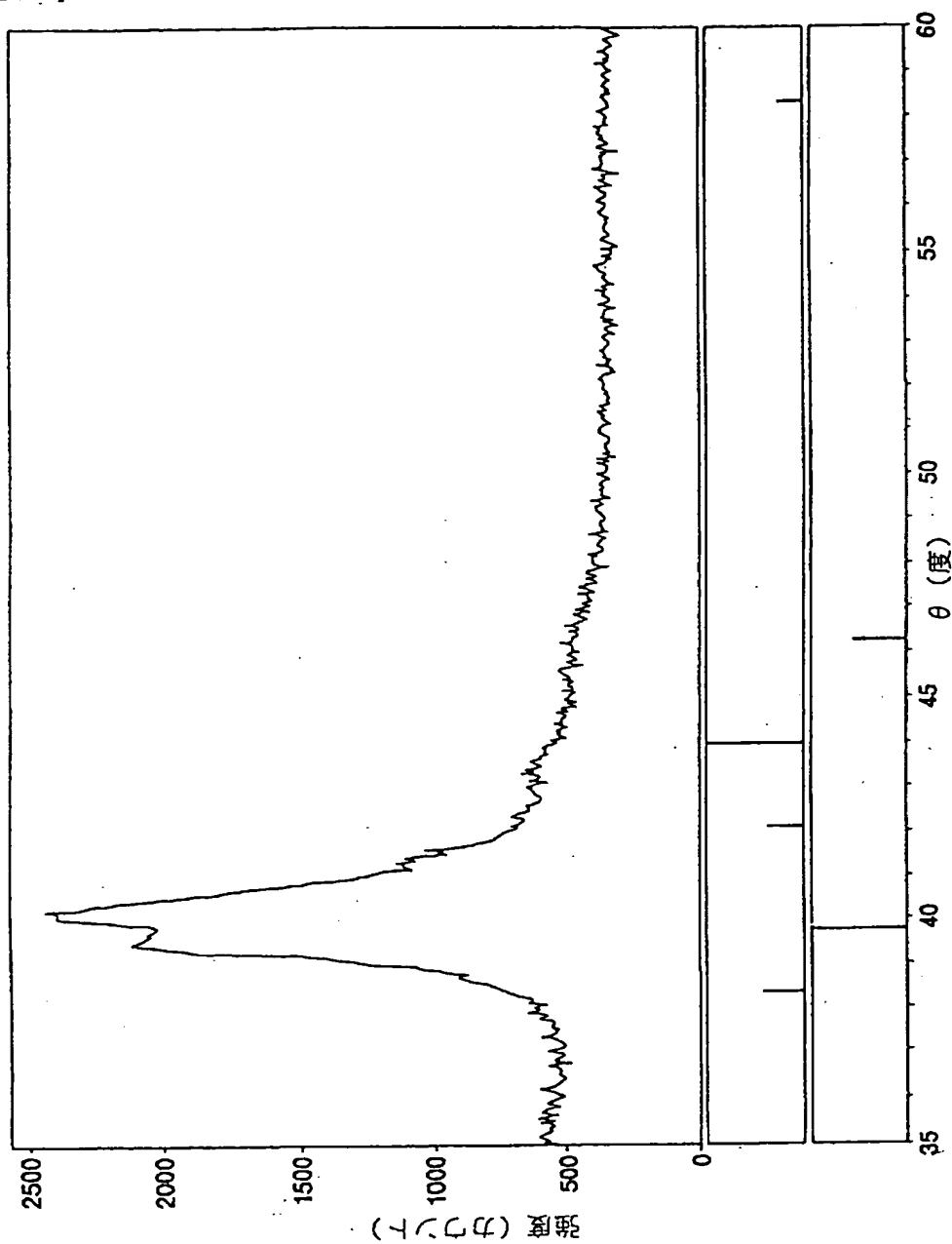
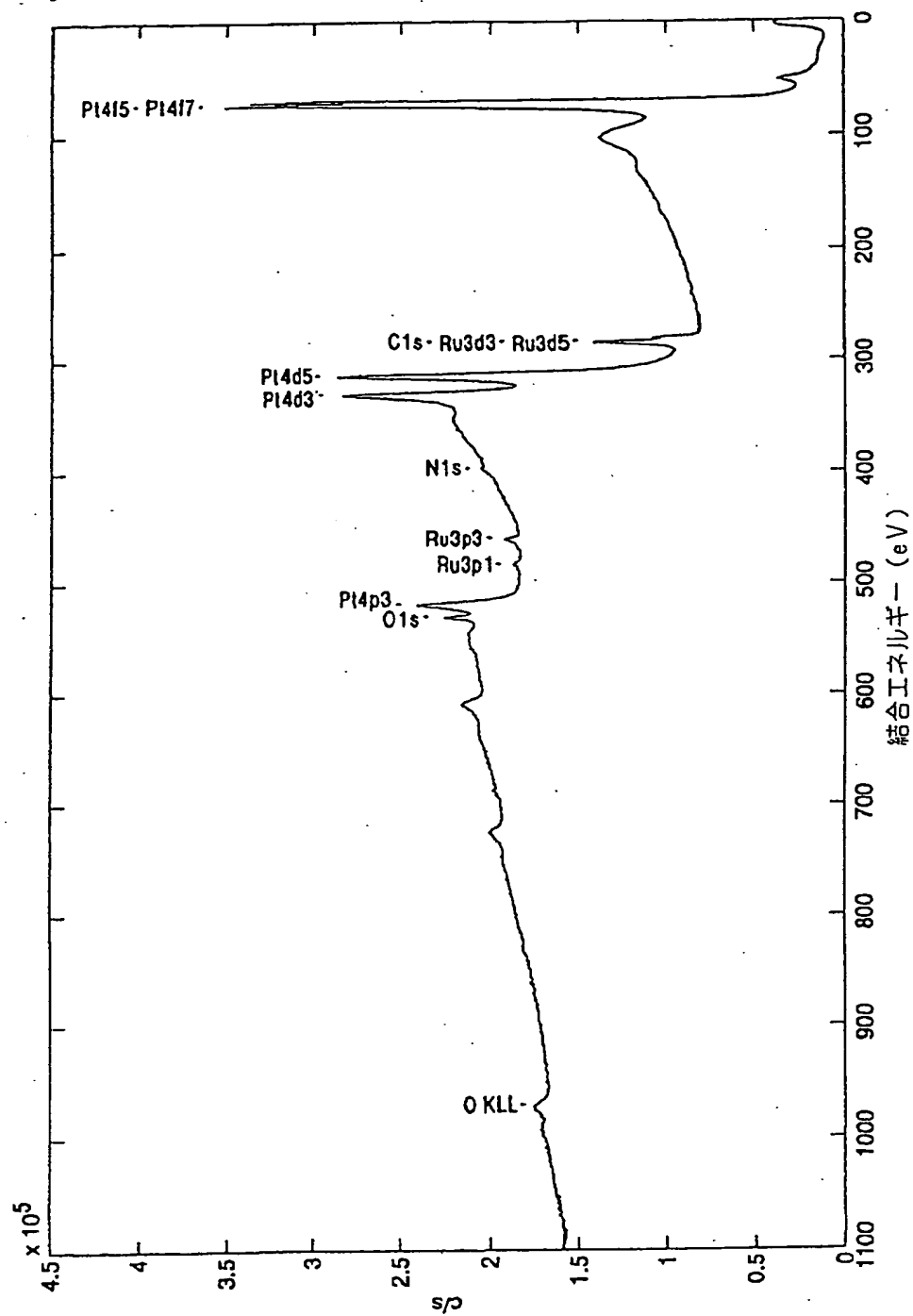


FIG. 57

【図58】



結合エネルギー (eV)

FIG. 58

【図59】

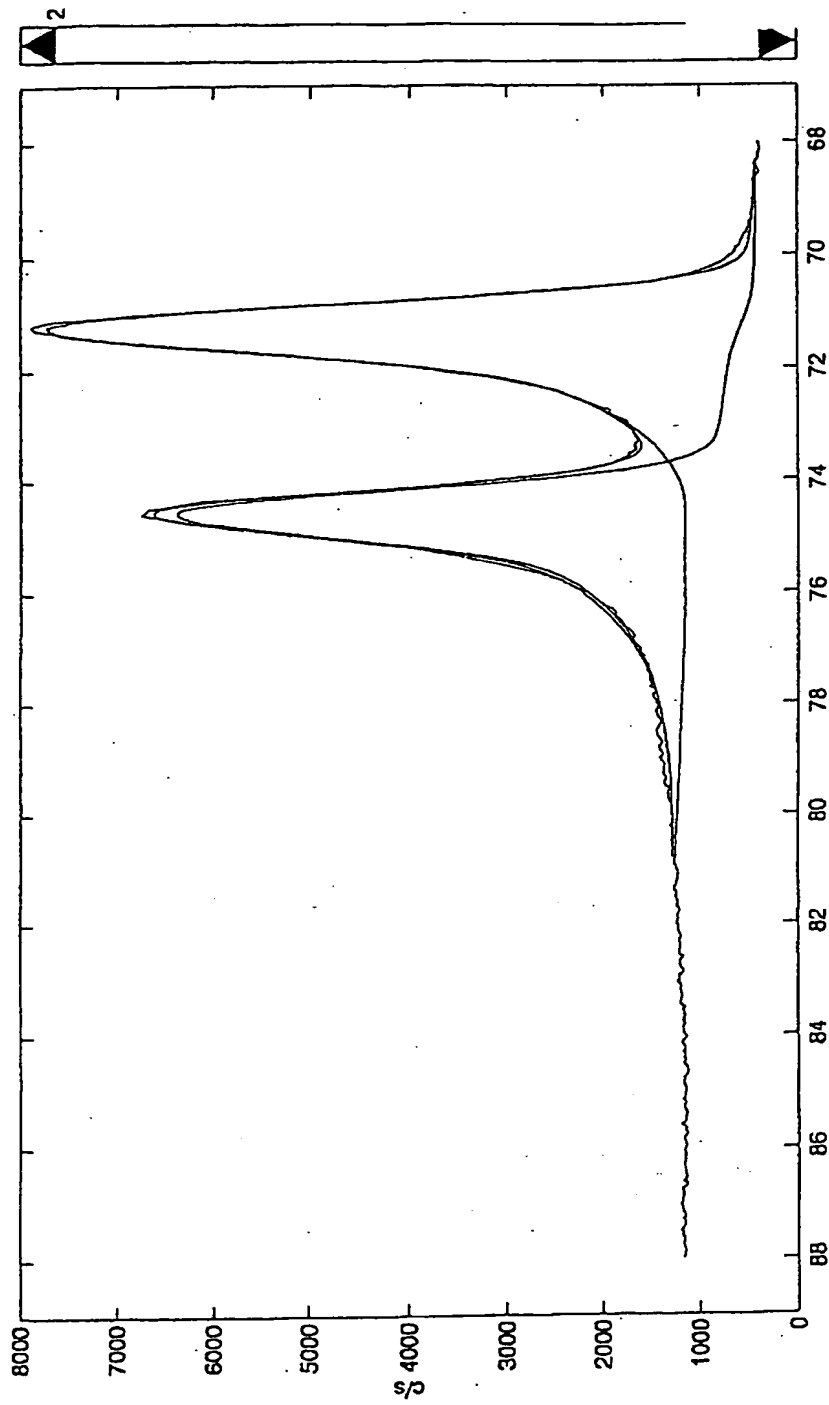
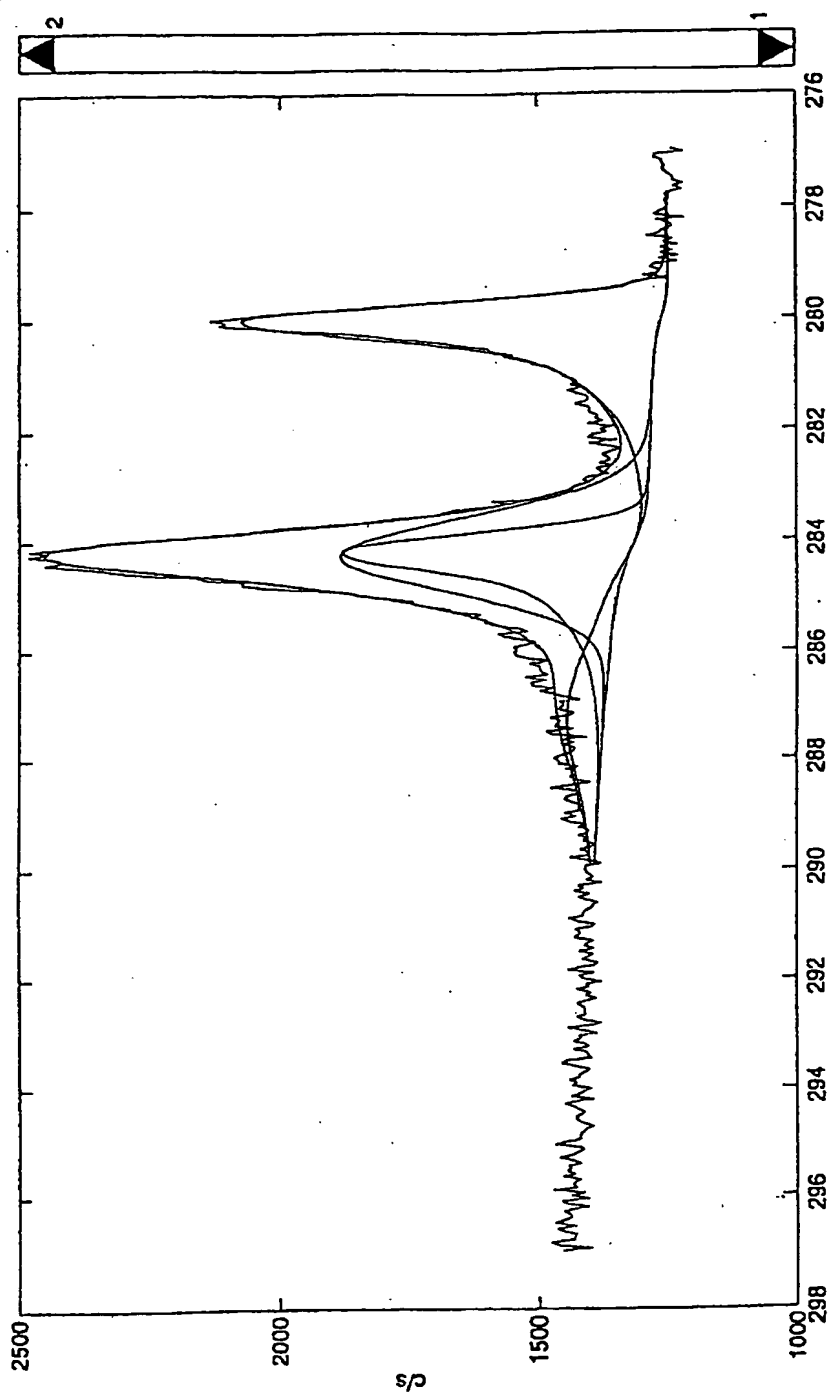


FIG. 59

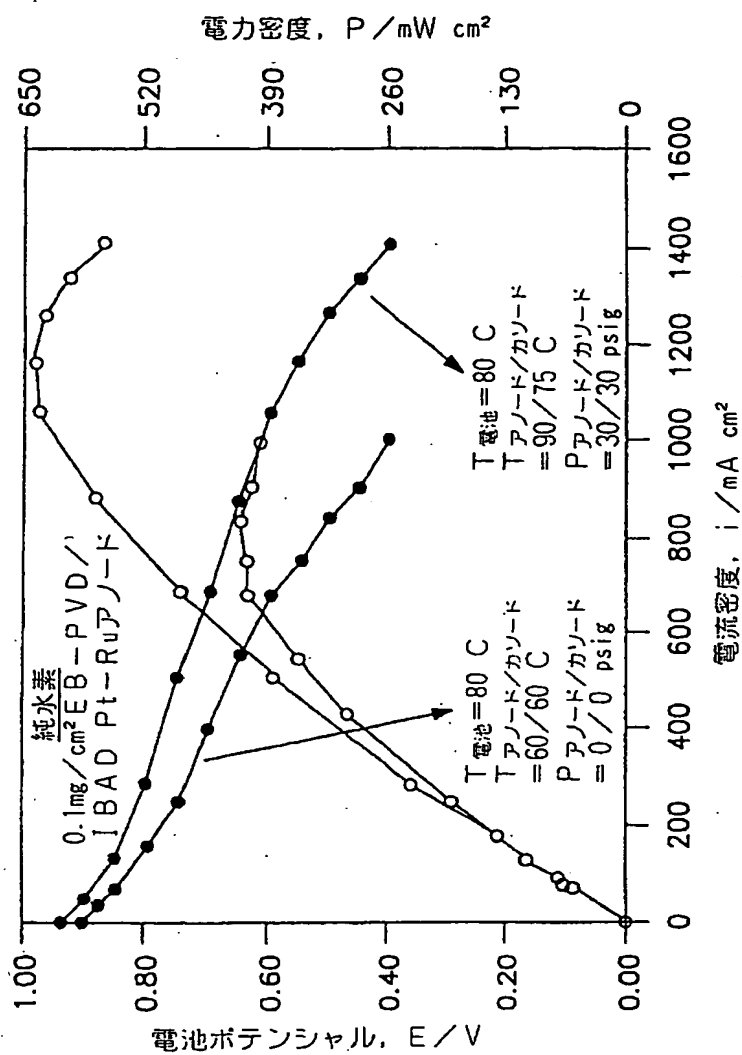
【図60】



結合エネルギー (eV)

FIG. 60

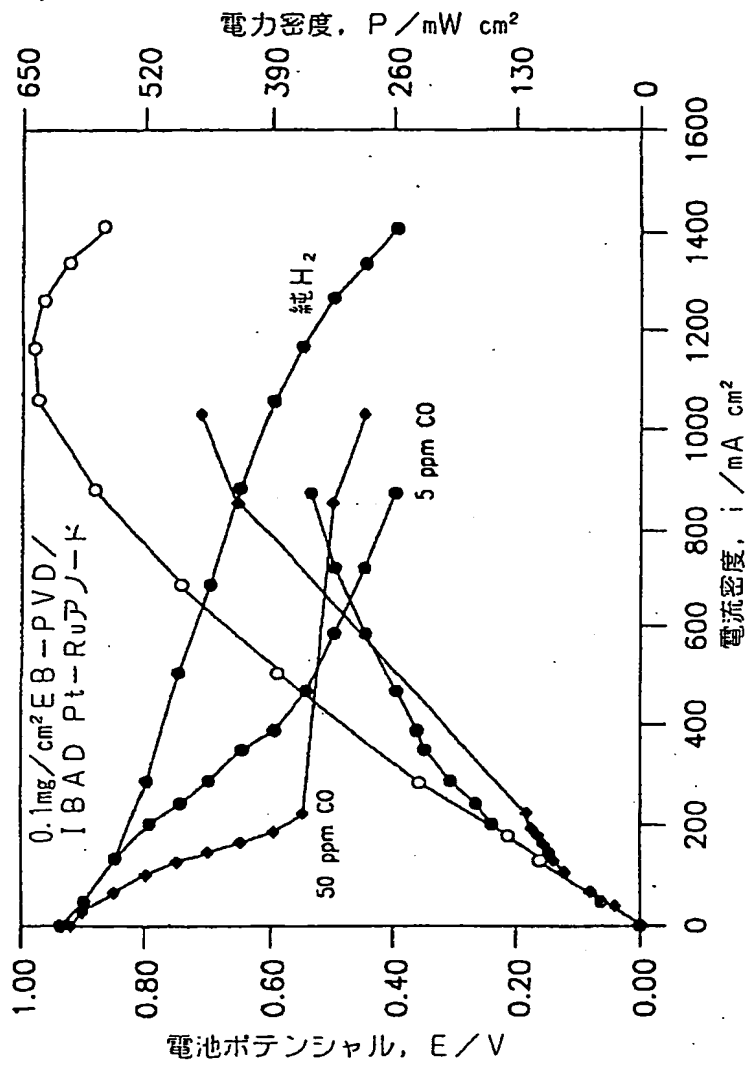
【図6.1】



実験用 Gore MEA
 ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 25 μm イオノマー (950EW)
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2/3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 6I

【図62】



実験用 Gore-MEA
 ELAT ガス拡散媒体
 $L = 0.4 \text{ mg Pt cm}^2 / \text{MEA}$
 $25 \mu\text{m}$ イオノマー (950EW)
 $T_{\text{電池}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $T_{\text{アノード/カソード}} = 90 / 75 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $P_{\text{アノード/カソード}} = 30 / 30 \text{ psig}$
 $F_{\text{アノード/カソード}} = 1.2 / 3.5 \times \text{化学量}$

FIG. 62

【手続補正書】

【提出日】平成14年1月9日(2002.1.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属および少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを包含する少なくとも1つの反応体拡散性電子伝導性電極、ならびに

電極-膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであり、界面領域が、少なくとも2つの異なる第二の触媒的に活性な金属を含み、約3000オングストローム～約5,000オングストロームの帯域厚みを有する少なくとも1つの帯域を包含する組合せ。

【請求項2】 帯域厚が約50オングストローム～約1,500オングストロームである請求項1記載の組合せ。

【請求項3】 帯域厚が約150オングストローム～約500オングストロームである請求項1記載の組合せ。

【請求項4】 電極が少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属を含み、帯域が少なくとも1つの第二の触媒的に活性な金属を含み、これらが同一金属である請求項1記載の組合せ。

【請求項5】 電極が少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属を含み、帯域が少なくとも1つの第二の触媒的に活性な金属を含み、これらが同一金属でない請求項1記載の組合せ。

【請求項6】 帯域が多層の第二の触媒的に活性な金属を含む請求項1記載の組合せ。

【請求項7】 第一の触媒的に活性な金属の電極充填が約0.02 mg/cm²～約0

.5 mg/cm²である請求項1記載の組合せ。

【請求項8】 帯域が少なくとも3つの異なる触媒的に活性な金属を含む請求項1記載の組合せ。

【請求項9】 帯域が白金およびルテニウムを含む請求項1記載の組合せ。

【請求項10】 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚みを有する請求項1記載の組合せ。

【請求項11】 膜が約30ミクロン未満の厚み、および10,000秒より大きいCurley数を有する請求項1記載の組合せ。

【請求項12】 膜がフルオロイオノマーで含浸された多孔性ポリマーを含む請求項1記載の組合せ。

【請求項13】 少なくとも2つの第二の触媒的に活性な金属が少なくとも部分的に互いに合金になる請求項1記載の組合せ。

【請求項14】 膜が約30ミクロン未満の厚みを有し、10,000秒より大きいCurley数を有し、そしてフルオロイオノマーで含浸された多孔性ポリマーを含む請求項13記載の組合せ。

【請求項15】 請求項1記載の組合せ、ならびに膜と接触する少なくとも1つの付加的な異なる電極を包含する膜電極アセンブリ。

【請求項16】 請求項15記載の少なくとも1つの膜電極アセンブリを包含する燃料電池。

【請求項17】 請求項16記載の少なくとも1つの燃料電池を包含する輸送車両。

【請求項18】 電極-膜組合せであって、以下の：

少なくとも1つの第一の触媒的に活性な金属および少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーを包含する少なくとも1つの多孔性導電性電極、ならびに

電極膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を包含する組合せであって、界面領域が、少なくとも2つの異なる第二の触媒的に活性な金属を含み、約0.001 mg金属/cm²～約0.7 mg金属/cm²の帯域充填を有する少なくとも1つの帯域を包含する組合せ。

【請求項19】 請求項18記載の組合せおよび膜と接触する少なくとも1

つの付加的な異なる電極を包含する燃料電池であって、ならびに帯域充填が 0.4 ng/cm^2 未満であることを包含する燃料電極。

【請求項20】 帯域が蒸着帯域である請求項18記載の組合せ。

【請求項21】 帯域が物理的蒸着により蒸着される請求項20記載の組合せ。

【請求項22】 帯域が電子線物理的蒸着により蒸着される請求項20記載の組合せ。

【請求項23】 帯域がイオンビーム補助蒸着で蒸着される請求項20記載の組合せ。

【請求項24】 帯域が触媒金属の連続蒸着帯域を包含する請求項20記載の組合せ。

【請求項25】 帯域が化学的蒸着、物理的蒸着、熱蒸着、陰極アーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム補助蒸着またはジェット蒸着により蒸着される請求項20記載の組合せ。

【請求項26】 組合せの触媒的充填が約 0.8 ng金属/cm^2 またはそれ以下である請求項18記載の組合せ。

【請求項27】 組合せの触媒的充填が約 0.6 ng金属/cm^2 またはそれ以下である請求項18記載の組合せ。

【請求項28】 膜の厚みが約30ミクロンまたはそれ以下であり、膜が空気不透過性であり、そして帯域充填が 0.4 ng/cm^2 未満である請求項18記載の組合せ。

【請求項29】 さらに少なくとも1つの触媒化ガス拡散媒体を包含する請求項18記載の組合せ。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 00/16645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI) 21 March 1995 (1995-03-21) claims 1-10	1-69, 102-107
A	DE 195 13 292 C (SIEMENS AG) 22 August 1996 (1996-08-22) claims 1-9	1-69, 102-107
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 307 (E-1379), 11 June 1993 (1993-06-11) & JP 05 029005 A (HONDA MOTOR CO LTD), 5 February 1993 (1993-02-05) abstract	1-69, 102-107
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2000

Date of mailing of the international search report

10.01.01

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5010 Patentstr. 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 51 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

BATTISTIG, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 80/16645

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 479 (E-1141), 5 December 1991 (1991-12-05) & JP 03 208261 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 11 September 1991 (1991-09-11) abstract</p> <p>-----</p>	<p>1-69, 102-107</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 08/16645**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-69, 102-107

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 00/16645

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-69,102-107

An electrode-membrane combination comprising an electrode and at least one ionically conductive membrane, to form an electrode-membrane interfacial region, wherein the interfacial region comprises at least one zone comprising at least two different second catalytically active metals

2. Claims: 70-101

An electrode membrane combination wherein a noble metal is concentrated at the interface membrane-electrode, the interface membrane-electrode region comprising a layer comprising at least two vapour deposited noble metals.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 00/16645

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5399184 A	21-03-1995	JP 6020709 A	28-01-1994
		JP 6020710 A	28-01-1994
DE 19513292 C	22-08-1996	AT 181460 T	15-07-1999
		CA 2217452 A	10-10-1996
		CN 1166237 A	26-11-1997
		WO 9631913 A	10-10-1996
		DE 59602251 D	22-07-1999
		EP 0819320 A	21-01-1998
		ES 2133948 T	16-09-1999
		JP 11503267 T	23-03-1999
		US 6010798 A	04-01-2000
JP 05029005 A	05-02-1993	NONE	
JP 03208261 A	11-09-1991	NONE	

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷ 識別記号

H 0 1 M 4/90

4/92

4/96

8/00

8/02

8/10

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), AL, AM, A T, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA , CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, I L, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC , LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, R O, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ , TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 アーブス, ジェイムズ エイチ.

アメリカ合衆国, テキサス 78240, サン
アントニオ, ロスト アーバー 6410

(72)発明者 マーシー, マヘシュ

アメリカ合衆国, メリーランド 21921,
エルクトン, ストーンゲイト プールバー
ド 3302

Fターム(参考) 4K029 AA11 BA02 BA13 BA22 BC03

BD00 CA01 CA03 CA05 DB21

DC34 DC39 EA01

5H018 AA06 AS01 BB07 CC06 EE02

EE03 EE05 EE18 EE19 HH03

HH05 HH06 HH10

5H026 AA06 BB04 CC05 EE02 EE05

EE08 EE18 EE19 HH03 HH05

HH06 HH10

FI

H 0 1 M 4/90

4/92

4/96

8/00

8/02

8/10

タームコード(参考)

B

M

B

Z

E

P

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.